



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

ELTON DA NÓBREGA SILVA

**SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E  
COBRE (FE/CU) E SEU USO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

JOÃO PESSOA/PB

2018

ELTON DA NÓBREGA SILVA

**SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E  
COBRE (FE/CU) E SEU USO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado  
ao curso de Engenharia Química do Centro de  
Tecnologia da Universidade Federal da  
Paraíba como requisito obrigatório para  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia  
Química.

Orientadora: Profa. Dra. Vivian Stumpf  
Madeira

JOÃO PESSOA/PB

2018

S586s Silva, Elton da Nóbrega.

Síntese de catalisadores a base de óxidos mistos de ferro e cobre (Fe/Cu) e seu uso em Processos Oxidativos Avançados / Elton da Nóbrega Silva. - João Pessoa, 2018.  
67f.

Orientação: Vivian Stumpf Madeira.

Monografia (Graduação) -  
UFPB/CT.

1. foto-Fenton. 2. Catalisadores. 3. Processos Oxidativos Avançados. 4. Corantes. I. Madeira, Vivian Stumpf. II. Título.

UFPB/BC

ELTON DA NÓBREGA SILVA

**SÍNTESE DE CATALISADORES A BASE DE ÓXIDOS MISTOS DE FERRO E  
COBRE (FE/CU) E SEU USO EM PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia Química do  
Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba, como requisito obrigatório para  
obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em 19 de junho de 2018

**BANCA EXAMINADORA**

Vivian Stumpf Madeira

Profa. Dra. Vivian Stumpf Madeira

(Orientadora – UFPB)

Maria Luisa Rodrigues de Almeida Ramalho

Engenheira Química Maria Luisa Rodrigues de Almeida Ramalho

(Co-orientadora – UFPB)

Elisângela M. R. Rocha

Profa. Dra. Elisângela Maria Rodrigues Rocha

(Avaliadora – UFPB)

Islanny Larissa Ouriques Brasileiro

Engenheira Química Islanny Larissa Ouriques Brasileiro

(Avaliadora – UFRN)

Dedico este trabalho a Santíssima Trindade, a Bem-Aventurada Sempre Virgem Maria e a minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus em sua Trindade: ao Pai, ao Filho e ao Santo Espírito que me motivou a seguir pelo caminho reto de perseverança em meio às dificuldades encontradas ao longo desta jornada no curso de Engenharia Química.

Agradeço a Bem-Aventurada Sempre Virgem Maria que me formou, educou, conduziu, para ser quem sou, pois sou todo dela e tudo que tenho a pertence.

Agradeço a meus pais, Clodoval e Teresa que mesmo sem tantas condições me educaram, não me deixou faltar nada e me tornaram quem sou hoje. A minha irmã, Climélia, meu principal espelho para ser quem sou. Ao meu irmão Clécio, que sempre cuidou de mim como amigo, companheiro e irmão mais novo.

A minha namorada, Larissa, que me impulsiona a ser um melhor engenheiro e acredita no meu potencial como pessoa e profissional.

Agradeço pela ajuda de todos meus amigos e companheiros do laboratório LACAM que me ajudaram e incentivaram em meus projetos e que são parte fundamental da minha história de vida. Agradeço a Ana, Antônio, Arthur, Beatriz, Felipe, Gessyca, Jerlan, Islanny, Maria Luisa, Rhayane por toda ajuda em meus trabalhos.

Agradeço a todos os amigos que consegui ao longo desses anos de curso, a aqueles que foram professores para mim, a aqueles que me fizeram sorrir mesmo na dor.

Agradeço em especial aos professores do Departamento de Engenharia Química, de onde trago ótimas lembranças daqueles que me direcionaram.

Agradeço de uma forma especial a minha orientadora, Professora Dra. Vivian, por ser meu exemplo de pessoa e profissional. Por ser a melhor professora que já tive e por me ajudar a ser independente e dedicado na minha área de atuação. Por todas as conversas e conselhos que me fizeram crescer como pesquisador.

*“Apenas um raio de sol é necessário para afastar  
várias sombras”*

(São Francisco de Assis)

## RESUMO

Em 2015 foram produzidos mais de 6 bilhões de acessórios têxteis no Brasil, país em que o setor têxtil ocupa a quinta posição no ranking mundial. Estima-se que 1% a 15% dos corantes utilizados em processos têxteis não são tratados da maneira correta, sendo liberados nos efluentes. Uma das alternativas que surgiu nos últimos anos, com uma remoção eficiente de poluentes orgânicos de águas residuais, foram os Processos Oxidativos Avançados (POA). Como exemplos desses POA têm-se a fotocatalise heterogênea, e a reação foto-Fenton heterogênea cuja degradação da molécula orgânica é obtida pela reação do  $\text{Fe}^{2+}$  com o  $\text{H}_2\text{O}_2$  na presença de luz solar, gerando radicais hidroxila, que são espécies altamente reativas e pouco seletivas. O trabalho teve como objetivo produzir catalisadores a base de Fe/Cu nas proporções mássicas 60/40 e 80/20, respectivamente, para a remoção do corante azul de metileno de uma solução aquosa. Os catalisadores foram produzidos pelo método Pechini modificado e calcinados a diferentes temperaturas. Fases como a ferrita de cobre, hematita, magnetita e óxido de cobre foram encontradas no DRX das amostras. Os catalisadores não foram eficientes na fotocatalise, entretanto, foram eficientes na reação foto-Fenton heterogêneo. O catalisador Fe/Cu 60/40 calcinado a temperatura de 600°C (E3) foi o mais eficiente na reação foto-Fenton removendo 100% do corante, tanto no primeiro como no segundo ciclo, em pH 6, mostrando que o catalisador pode ser reutilizado no processo. O catalisador produzido foi mais eficiente que os óxidos puros de cobre e ferro. A radiação solar tem papel fundamental para o catalisador produzido, visto que a constante de velocidade possui relação linear com a radiação solar no dia do experimento. O catalisador possui elevada estabilidade sendo os valores das constantes cinéticas calculados próximos aos obtidos experimentalmente. Foi proposto um mecanismo para a reação foto-Fenton heterogênea em que há a formação de sítios novos com as fases reduzidas e a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  para a contínua remoção do corante.

**Palavras-chaves:** Corantes, Processos Oxidativos Avançados, foto-Fenton, catalisador.



## ABSTRACT

In 2015 more than 6 billion textile accessories were produced in Brazil, a country where the textile sector occupies the fifth position in the world ranking. It is estimated that 1% to 15% of the dyes used in textile processes are not treated correctly and are released into the effluents. One of the alternatives that emerged in recent years, with an efficient removal of organic wastewater pollutants, was the Advanced Oxidative Processes (AOP). Heterogeneous photocatalysis and the heterogeneous photo-Fenton reaction are examples of these AOPs, where the degradation of the organic molecule is obtained by the reaction of  $\text{Fe}^{2+}$  with  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of sunlight, generating hydroxyl radicals, which are highly reactive and non-selective species. The objective of this work was to produce a Fe/Cu catalysts in the 60/40 and 80/20 mass proportions, respectively, for the removal of the methylene blue dye from an aqueous solution. The catalysts were produced by a modified Pechini method and calcined at different temperatures. Phases such as copper ferrite, hematite, magnetite and copper oxide were identified in the XRD of the samples. The catalysts were not efficient in photocatalysis, however, they were efficient in the heterogeneous photo-Fenton reaction. The Fe/Cu 60/40 calcined catalyst at  $600^\circ\text{C}$  (E3) was the most efficient in the photo-Fenton reaction, removing 100% of the dye in both the first and second cycles at pH 6, showing that the catalyst can be reused in the process. The catalyst produced was more efficient than the pure oxides of copper and iron. The solar radiation has a fundamental role for the catalyst produced, since the velocity constant has a linear relation with the solar radiation on the day of the experiment. The catalyst has high stability and the values of the calculated kinetic constants are close to those obtained experimentally. A mechanism for the heterogeneous photo-Fenton reaction has been proposed in which there is the formation of new sites with the reduced phases and the regeneration of  $\text{Fe}^{2+}$  for the continuous removal of the dye.

**Keywords:** Dyes, Advanced Oxidative Processes, Photo-Fenton, Catalyst.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Estrutura molecular do azul de metileno, corante utilizado nos experimentos.....	18
<b>Figura 2</b> – Esquema de fotoativação de um semicondutor .....	20
<b>Figura 3</b> – Representação do $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , com estrutura (a)cúbica e (b)tetragonal, considerando um espínlio inverso imperfeito .....	24
<b>Figura 4</b> – Mecanismo proposto para a remoção do $\text{Hg}^0$ pelo Fenton heterogêneo.....	26
<b>Figura 5</b> – Ilustração esquemática das reações foto-Fenton pelo compósito $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Cu}$ .....	27
<b>Figura 6</b> – Mecanismo de reação de formação do polímero no método Pechini .....	29
<b>Figura 7</b> – Fases de produção do catalisador pelo método Pechini modificado. (a) Sais metálicos em solução com ácido cítrico; (b) Resina polimérica; (c) Amostra pirolisada; (d) Amostra calcinada.....	31
<b>Figura 8</b> – Lavagem dos catalisadores para remoção de material não reagido .....	32
<b>Figura 9</b> – Procedimento experimental do ensaio fotocatalítico .....	35
<b>Figura 10</b> – DRX dos catalisadores Fe/Cu – 60/40 .....	37
<b>Figura 11</b> – DRX dos catalisadores Fe/Cu – 80/20 .....	37
<b>Figura 12</b> – Infravermelho dos catalisadores, (a) Fe/Cu – 60/40, (b) Fe/Cu – 80/20.....	38
<b>Figura 13</b> – Gráficos dos catalisadores (a) E3, (b) B2, (c) Hematita, e seus referentes band gaps. ....	40
<b>Figura 14</b> – Cinética de remoção para a Fotocatálise com o catalisador Fe/Cu – 60/40.....	41
<b>Figura 15</b> – Cinética de remoção para a Fotocatálise com o catalisador Fe/Cu – 80/20.....	42
<b>Figura 16</b> – Cinética de remoção para a reação Foto-Fenton com o catalisador Fe/Cu – 60/40 .....	43
<b>Figura 17</b> – Cinética de remoção para a reação Foto-Fenton com o catalisador Fe/Cu – 80/20 .....	44
<b>Figura 18</b> – Influência do peróxido de hidrogênio na reação foto-Fenton. ....	45
<b>Figura 19</b> – Ajuste cinético para a reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno em pH 6,0 com 100mg/L e 300mg/L de $\text{H}_2\text{O}_2$ . ....	45
<b>Figura 20</b> – Cinética de remoção para reação Foto-Fenton em pH 3,0 e 6,0 para o catalisador E3.....	46
<b>Figura 21</b> – Ajuste cinético para a reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno com 300 $\text{mg.L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ em pH 3 e 6.....	46
<b>Figura 22</b> – Ensaio de Foto-Fenton utilizando pH 3,0 e 6,0. (a) Branco em pH 6,0; (b) Fenton em pH 6,0; (c) Fenton em pH 3,0; (d) Branco em pH 3,0. ....	47

<b>Figura 23</b> – Cinética de reação Foto-Fenton para os ciclos do catalisador E3 em pH 6,0. ....	48
<b>Figura 24</b> – Ajuste cinético para a reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno nos dois ciclos realizados em pH 6,0.....	49
<b>Figura 25</b> – Cinética de reação Foto-Fenton para os ciclos do catalisador E3 em pH 3,0.....	50
<b>Figura 26</b> – Ajuste cinético para a reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno nos ciclos realizados em pH 3,0. ....	50
<b>Figura 27</b> – Cinéticas de remoção para o catalisador E3 em diferentes radiações solares.....	51
<b>Figura 28</b> – Relação entre os valores de constante cinética e a radiação do dia do experimento .....	51
<b>Figura 29</b> – Ajuste cinético para a reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno em diferentes radiações solares .....	52
<b>Figura 30</b> – Ensaio foto-Fenton comparativo com os óxidos puros. ....	53
<b>Figura 31</b> – Fotos ao fim do experimento indicando a remoção da coloração da solução aquosa no experimento comparativo .....	54

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Resultados da análise de Área Superficial BET para o catalisador Fe/Cu – 60/40. .....	39
<b>Tabela 2</b> – Resultados da análise de Área Superficial BET para o catalisador Fe/Cu – 80/20. .....	39
<b>Tabela 3</b> – Valores obtidos pela análise do FRX para os catalisadores produzidos .....	39
<b>Tabela 4</b> – Valores de band gap para os catalisadores E3, B2 e da hematita .....	41
<b>Tabela 5</b> – Valores de constantes cinéticas calculadas para os ciclos realizados .....	52
<b>Tabela 6</b> – Comparativo com trabalhos que produziram um catalisador a base de Fe/Cu com seus parâmetros ótimos e valores de constante de velocidade .....	55

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>17</b>
<b>3.1</b>	<b>Indústria Têxtil.....</b>	<b>17</b>
<b>3.2</b>	<b>Corantes.....</b>	<b>17</b>
<b>3.3</b>	<b>Processos oxidativos avançados (POA).....</b>	<b>19</b>
3.3.1	Fotocatálise Heterogênea.....	19
3.3.2	Processo Fenton .....	21
3.3.3	Processo Fenton heterogêneo .....	22
3.3.4	Processos tipo Fenton .....	23
<b>3.4</b>	<b>Ferritas.....</b>	<b>24</b>
<b>3.5</b>	<b>Método Pechini.....</b>	<b>28</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese dos catalisadores a partir do método Pechini modificado.....</b>	<b>30</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos Catalisadores.....</b>	<b>32</b>
4.2.1	Análise por Difração de Raios-X (DRX) .....	32
4.2.2	Análise de Infravermelho .....	33
4.2.3	Área Superficial BET .....	33
4.2.4	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	33
4.2.5	Espectroscopia de Reflectância UV-VIS (ERD) .....	33
<b>4.3</b>	<b>Atividade catalítica das amostras.....</b>	<b>34</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>36</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterizações.....</b>	<b>36</b>
5.1.1	Análise por Difração de Raios-X (DRX) .....	36
5.1.2	Análise de Infravermelho .....	37
5.1.3	Área Superficial BET .....	39
5.1.4	Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX) .....	39
5.1.5	Espectroscopia de Reflectância UV-VIS (ERD) .....	40
<b>5.2</b>	<b>Ensaio Preliminares.....</b>	<b>41</b>
5.2.1	Ensaio de Fotocatálise Solar.....	41
5.2.2	Ensaio de Fenton Heterogêneo Solar.....	42

<b>5.3</b>	<b>Ensaio variando-se o pH inicial e a concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.....</b>	<b>44</b>
5.3.1	Da influência do peróxido de hidrogênio .....	44
5.3.2	Da influência do pH inicial da solução aquosa .....	46
<b>5.4</b>	<b>Influência da Radiação Solar.....</b>	<b>50</b>
<b>5.5</b>	<b>Estabilidade do Catalisador.....</b>	<b>52</b>
<b>5.6</b>	<b>Ensaio comparativo com os óxidos puros.....</b>	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>MECANISMO PROPOSTO PARA A REAÇÃO FOTO-FENTON HETEROGÊNEA .....</b>	<b>56</b>
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>58</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>59</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O ser humano é capaz de suportar 50 dias sem comer, mas, em média, morre após quatro dias sem água (SNYDER, 1995 apud AZEVEDO, 1999). A água disponível para consumo humano equivale a 0,01% de toda a água no planeta Terra. É fundamental, desta forma, evitar processos que causem impactos negativos nos recursos hídricos. Estes processos devem ser avaliados e estudados para que medidas sejam tomadas a fim de que se possa diminuir ao máximo os seus impactos (MACHADO, 2003).

A água é o elemento chave que mantém a manutenção de toda a vida, e isso se deve ao fato de que todo processo metabólico ocorre por meio de sua ação, direta ou indireta. A importância da água está relacionada a todas as áreas da humanidade, seja em suas funções na natureza, na economia, na qualidade de vida e na saúde humana. Culturalmente, a água fez com que civilizações se desenvolvessem, onde populações nômades se tornaram fixas, próximas aos grandes rios, como nas civilizações mesopotâmicas e egípcias que se desenvolveram, respectivamente, ao longo dos rios Tigre e Eufrates e do rio Nilo (SOUZA et al., 2014).

Com seu alto consumo de água e descarte de resíduos contendo substâncias coloridas tóxicas para o meio ambiente, conhecidas como corantes, a indústria têxtil é um dos maiores poluidores dos meios aquáticos. Além de possuírem biodegradabilidade baixa, os corantes apresentam elevado potencial carcinogênico e mutagênico, sendo uma elevada fonte de contaminação ambiental (SOUZA, 2006; CERVANTES et al., 2009).

Em 2015 foram produzidos mais de 6 bilhões de acessórios têxteis no Brasil, país em que o setor têxtil ocupa a quinta posição no ranking mundial de produção. Estima-se que de 1% a 15% dos corantes utilizados em processos têxteis não são tratados da maneira correta, sendo liberados nos efluentes que por sua vez são liberados em rios ou lagos, gerando danos estéticos e ambientais que resultam em uma prejudicial interferência na vida aquática presente no meio (VAUTIER et al., 2001; DE SOUZA et al., 2008).

A resolução do CONAMA nº 430/2011 dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água, complementando a resolução CONAMA nº 357/2005. Dessa forma, de acordo com a legislação ambiental citada, os efluentes não poderão conferir ao corpo receptor características de qualidade em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediária e final, do seu enquadramento.

Uma alternativa estudada recentemente, com uma remoção eficiente de poluentes orgânicos de águas residuais e com alta estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade,

são os Processos Oxidativos Avançados (POA). Estes tipos de processos possuem a vantagem de operar com a temperatura e a pressão próximas a ambiente e geram espécies de radicais altamente oxidantes para a decomposição completa de poluentes orgânicos em produtos não tóxicos, como o  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e sais inorgânicos (NEYENS e BAEYENS, 2003).

Um desses POA é a fotocatalise heterogênea, que possui como princípio a ativação de um sólido semicondutor pela luz. Os fótons incidentes com energia superior à energia de band gap são absorvidos resultando na excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna ( $h^+$ ) na banda de valência. As lacunas formadas apresentam potenciais altamente positivos, que ao reagir com moléculas de água ou íons hidroxila podem gerar radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), que são agentes oxidantes muito reativos e pouco seletivos ( $E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O})=+2,8V_{\text{NHE}}$ ) (BOKARE e CHOI, 2014).

O sistema Fenton é um POA cuja degradação da molécula orgânica é obtida pela reação do  $\text{Fe}^{2+}$  com o  $\text{H}_2\text{O}_2$ , que gera radicais hidroxila (XAVIER et al., 2013). A reação Fenton pode ser homogênea, quando o ferro está na mesma fase que a molécula orgânica, ou heterogênea, quando o ferro está em uma fase diferente da fase em que se encontra o poluente orgânico (XAVIER et al., 2013).

Processos denominados de *Fenton-like* ou reações do tipo Fenton, são baseados na utilização de outros metais com mais de um estado de oxidação, que reagindo com o peróxido de hidrogênio, em um ciclo redox, também geram radicais hidroxila (BOKARE e CHOI, 2014). Sistemas fotocatalíticos de  $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}_2$  mostram que ambos os estados de oxidação do cobre ( $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ) reagem com facilidade com o peróxido de hidrogênio e complexos formados pelo  $\text{Cu}^{2+}$  e intermediários orgânicos são decompostos com facilidade pelos radicais hidroxila (BOKARE e CHOI, 2014; SALAZAR et al., 2012).

O índice médio anual de radiação solar no estado da Paraíba é de  $18 \text{ MJ/m}^2\cdot\text{dia}$ , com uma insolação diária média de 7 horas, segundo o Atlas Solarimétrico do Brasil (2000). Em posse dessa elevada disponibilidade energética, é de grande importância que haja uma conversão eficiente desta energia para o emprego em diversas atividades e processos, pois a maior parte dos recursos energéticos atualmente empregados é finita (MALATO et al., 2000).

Ferritas de cobre e zinco ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ), heteroestruturas como  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  e compostos com elementos de terras raras como  $\text{LaFeO}_3$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ , têm demonstrado elevada eficiência nos Processos Oxidativos Avançados, com ênfase na fotocatalise e na reação Fenton.

No entanto, existem ainda dificuldades a serem superadas. No caso da fotocatalise, a dificuldade está no uso mais eficiente da energia solar, ou seja, na ativação do semicondutor



na faixa da luz visível; na redução da taxa de recombinação do par elétron/lacuna e na separação sólido/líquido após a reação (processo em suspensão).

Para o processo Fenton, as limitações são a necessidade de se trabalhar com baixos valores de pH, as altas dosagens de peróxido de hidrogênio necessárias e o reuso do catalisador por vários ciclos consecutivos. Neste sentido, inúmeras pesquisas continuam sendo realizadas a fim de superar estas dificuldades e tornar estes processos mais acessíveis a aplicação prática.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é produzir e avaliar catalisadores à base de óxidos mistos de ferro e cobre (Fe/Cu), nas proporções mássicas de 60/40 e 80/20 (% em massa em relação a  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CuO}$ ), para aplicação em Processos Oxidativos Avançados (Fotocatálise heterogênea e reação de foto-Fenton).

### 2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar a temperatura de calcinação mais adequada para as amostras;
- Avaliar a atividade catalítica das amostras na degradação do corante azul de metileno por Processos Oxidativos Avançados (fotocatálise heterogênea e foto-Fenton);
- Avaliar a influência dos parâmetros reacionais (concentração de peróxido de hidrogênio, pH inicial da solução aquosa e taxa de irradiação solar), na cinética e eficiência das reações;
- Avaliar a estabilidade do catalisador produzido quanto ao reaproveitamento;
- Propor um mecanismo para a reação fotoquímica de degradação do corante.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1 Indústria Têxtil**

Tendo início no Brasil na época do período colonial, a indústria têxtil desenvolveu-se gradualmente no começo do século XX. Em 1940, já havia alcançado o segundo lugar na produção têxtil mundial, exportando para grande parte do mundo na Segunda Guerra Mundial (KON e COAN, 2009).

A indústria têxtil libera grandes quantidades de poluentes orgânicos em suas águas residuais devido ao alto uso de corantes, em diferentes classes e pelo uso de produtos químicos adicionais, dependendo do tecido a ser tingido (O'NEILL et al., 1999; CORREIA et al., 1994).

São utilizadas grandes quantidades de água nos processos produtivos destas indústrias, ocorrendo assim a formação de uma elevada quantidade de efluente com alto potencial poluidor, alta Demanda Química de Oxigênio (DQO), pH alcalino e coloração intensa, que é particular desse tipo de efluente. Estima-se que para cada quilograma de tecido tingindo são gerados em torno de 100 litros de efluente têxtil, que podem apresentar concentrações elevadas de metais pesados, compostos halogenados, além da presença de enxofre e fosfato (MOREIRA, 2013).

Além disso, surfactantes e agentes quelantes estão presentes nos resíduos provenientes da indústria têxtil, que podem provocar eutrofização e perturbações na vida aquática. O processo de eutrofização é ocasionado pelo descarte de efluentes contendo fósforo e nitrogênio, os quais modificam populações de algas e peixes, causando o aparecimento de novas espécies e o desaparecimento de outras, além de esgotar o nível de oxigênio dissolvido na água (AQUINO NETO, 2011; RODRIGUES FILHO, 2012).

#### **3.2 Corantes**

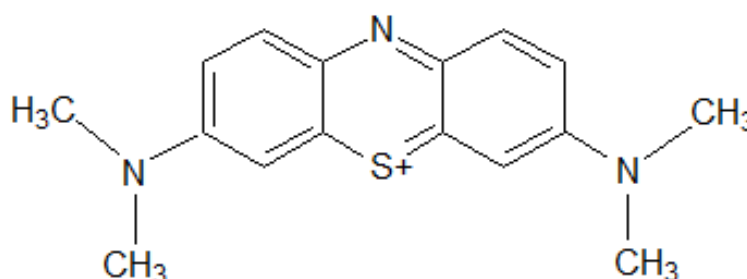
De difícil degradação e com potenciais carcinogênicos e mutagênicos, os corantes são extremamente prejudiciais para o meio ambiente, pois quando um efluente é contaminado com essa substância, mesmo que em pequenas concentrações, há uma mudança na sua coloração, o que pode impedir a autodepuração do efluente. Os corantes são biologicamente e quimicamente ofensivos para os micro-organismos vivos (CISNEROS, ESPIZONA e LITTER, 2002; NIGAM et al., 2000).

De acordo com Britto e Rangel (2008), aproximadamente 10.000 tipos diferentes de corantes e pigmentos são utilizados industrialmente, atingindo um consumo anual mundial de aproximadamente 700.000 toneladas, sendo 26.500 toneladas somente no Brasil. Estima-se que 280 mil toneladas de corantes sejam descartadas em efluentes industriais por ano no mundo (MAAS e CHAUDHARI, 2005).

A resistência dos corantes à degradação dificulta a sua remoção dos efluentes por meio de processos convencionais e biológicos. Por isso, estes efluentes permanecem coloridos ao saírem da indústria, mesmo submetendo-os a alguns tipos de tratamentos (CHEN et al., 2003; RAJAMOHAN e RAJASIMMAN, 2013). Essas águas residuais que saem das indústrias ainda coloridos podem afetar o meio ambiente onde são descartados e podem ser tóxicos para muitos organismos. A remoção dos corantes é essencial para a manutenção da vida no corpo hídrico que recebe o efluente (BROWN, 1987; ARRUDA GUELI ULSON DE SOUZA et al., 2007).

O azul de metileno é um corante geralmente aplicado na produção de papel e outros materiais como poliésteres e nylons (FABRÍCIO et al., 2010). É também utilizado como indicador para reações químicas, na indústria farmacêutica e em análises biológicas. Segundo Oliveira (2014), o azul de metileno pode ser empregado para coloração de couro, fibras sintéticas, lã, madeira e papel, por se tratar de um corante com caráter catiônico. O azul de metileno é classificado como um corante Tiazínico, isto é, básicos e/ou mordentes e possui a seguinte fórmula química:  $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$  (FABRÍCIO et al., 2010). Na Fig. 1 está retratada a sua estrutura molecular.

Figura 1 – Estrutura molecular do azul de metileno.



FONTE: Adaptado de FABRÍCIO et al., 2010.

### 3.3 Processos Oxidativos Avançados

Os Processos Oxidativos Avançados (POA) se baseiam na geração e uso do radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), um forte agente oxidante, com potencial padrão de redução  $E^0 = +2,8 \text{ V}_{\text{NHE}}$  e com constante cinética da reação entre  $10^8$  e  $10^{11} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  (BOKARE e CHOI, 2014). Esses radicais são eletrófilos e reagem de forma rápida e não seletiva com grande parte dos compostos orgânicos (e inorgânicos), ricos em elétrons, transformando-os em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ou produtos mais biodegradáveis e não tóxicos (MARTINS, 2011; SOUZA, 2012). Segundo Legrini et al. (1993) as reações dos radicais hidroxila gerados na presença de um substrato orgânico podem ocorrer por mecanismos distintos, entre eles, a abstração de hidrogênio, adição eletrofílica, transferência de elétrons e radical-radical.

Reações com oxidantes fortes como o ozônio ( $\text{O}_3$ ), peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), semicondutores ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{ZnO}$  entre outros) e irradiação (luz ultravioleta, visível e ultrassom) podem ser utilizadas para a geração dos radicais hidroxila (DANG e ZHAO, 2015).

#### 3.3.1 Fotocatálise heterogênea

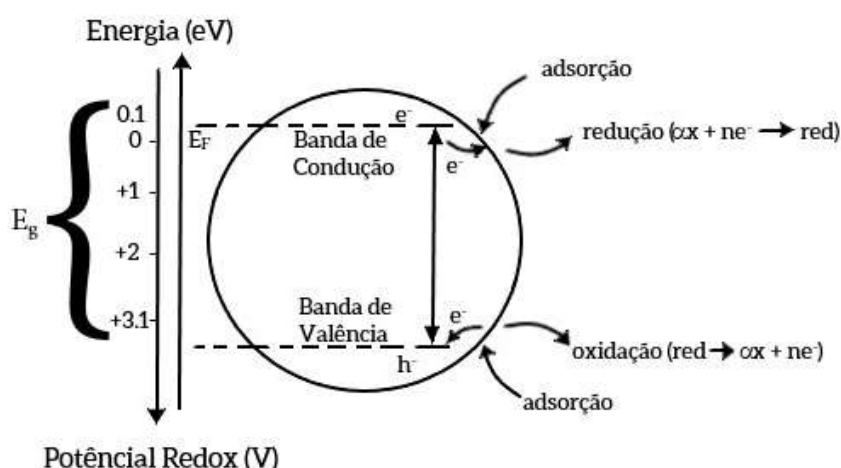
A fotocatálise heterogênea ocorre quando um semicondutor é irradiado por fótons de energia igual ou superior a sua energia de band gap (quantidade mínima de energia para se excitar um elétron), que passa de um estado eletrônico para outro, acelerando desta forma uma reação química. A radiação faz com que o elétron migre da banda de valência para a banda de condução, gerando sítios oxidantes e redutores no semicondutor. Nesses sítios ocorre a reação de mineralização dos compostos orgânicos a  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  e também a redução de metais dissolvidos ou outros compostos no meio (HERRMANN, 1999).

A fotocatálise heterogênea pode ocorrer em diversos meios: fase gasosa, fase orgânica, soluções aquosas ou fase líquida pura (HERRMANN, 1999). O mecanismo de reação global pode ser decomposto em cinco etapas, sendo elas (SAUER, 2006):

1. Transferência dos reagentes da fase fluida para superfície do catalisador;
2. Adsorção de pelo menos um dos reagentes;
3. Reação na fase adsorvida;
4. Dessorção dos produtos;
5. Remoção dos produtos da região de interface;

Pode-se observar na Fig. 2 como ocorre a fotoativação de um semicondutor para a execução da reação fotocatalítica.

Figura 2 – Esquema de fotoativação de um semicondutor.



FONTE: HERRMANN, 1999.

A fotoativação do material semicondutor gera um par elétron/lacuna (Reação 01):



Uma vez formado o par elétron/lacuna, estas cargas podem se movimentar para superfície do semicondutor, criando-se sítios oxidantes e redutores, sendo eles capazes de degradar uma grande variedade de espécies orgânicas. A lacuna gerada possui potencial alto o suficiente para que haja a formação dos radicais hidroxila a partir de moléculas de H<sub>2</sub>O (Reação 02) que são adsorvidas na superfície do catalisador e/ou por hidroxilas superficiais (Reação 03) (FRANÇA, 2011).



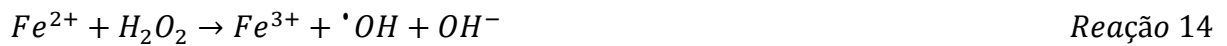
O oxigênio pode capturar o elétron da banda de condução do semicondutor, acarretando a formação de radicais superóxido (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) (Reações 04, 05, 06), que possuem a capacidade de oxidar compostos orgânicos a partir da fotoativação do catalisador. A formação do radical superóxido (Reação 07) diminui a recombinação do par elétron/lacuna e desencadeia uma série de reações que levam à formação (Reações 08, 09, 10) e decomposição do peróxido de hidrogênio (Reações 11, 12, 13) (FRANÇA, 2011; KOSERA, 2017).





### 3.3.2 Processo Fenton

O processo Fenton é muito utilizado para remoção de poluentes orgânicos recalcitrantes ou não biodegradáveis de efluentes industriais (XU et al., 2017; GUMUS et al., 2016). Neste processo, a formação do radical hidroxila se dá pela reação do  $Fe^{2+}$  com o peróxido de hidrogênio,  $H_2O_2$ , a temperatura e pressão ambientes (HE et al., 2016).



A constante de velocidade para a formação do  $Fe^{3+}$  a partir do  $Fe^{2+}$  (Reação 14) é bastante elevada, em comparação a constante de velocidade da formação de  $Fe^{2+}$  a partir do  $Fe^{3+}$  (Reação 15) ( $k_{14} \approx 51 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  contra  $k_{15} = 0,001-0,01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ), logo, no meio reativo, em qualquer instante de tempo há um excesso de  $Fe^{3+}$ . Um sistema catalítico mais eficiente deve aumentar a velocidade da redução do  $Fe^{3+}$  para o  $Fe^{2+}$ , regenerando a espécie reduzida, para a reação Fenton (DU et al., 2014).

Devido às limitações do sistema Fenton homogêneo como a necessidade de se operar em pH baixo, a elevada dosagem de  $H_2O_2$  e a alta geração de lodo rico em ferro ( $Fe(OH)_3$ ), há a necessidade do desenvolvimento de novos sistemas ativos, do tipo heterogêneo, que operem em pH próximo da neutralidade, para que os catalisadores possam ser recuperados e reciclados sem geração de resíduos (NEYENS e BAEYENS, 2003).

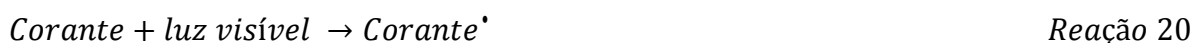
### 3.3.3 Processo Fenton heterogêneo

A introdução do sistema Fenton heterogêneo é uma alternativa frente as dificuldades encontradas no homogêneo, visto que, o catalisador produzido contém o ferro imobilizado numa fase sólida (geralmente óxidos de ferro). No Fenton heterogêneo é possível trabalhar com o pH próximo a neutralidade, evitando gastos com a utilização de grandes quantidades de ácidos e bases, além de não precipitar o ferro na forma de hidróxido quando ocorre o ajuste em  $\text{pH} > 4$ . A utilização dos óxidos de ferro objetiva o emprego de um material de baixo custo, que possa ser reciclado e que não gere o lodo formado pelo hidróxido de ferro (III) quando ocorre variação do pH (OLIVEIRA et al., 2013).

Dentro do processo Fenton heterogêneo, o processo foto-Fenton heterogêneo utiliza a radiação UV/Visível a fim de formar complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  em solução aquosa, o que ocasiona a excitação de um elétron de orbital centrado no ligante para um orbital centrado no metal, chamada de transferência de carga ligante-metal, implicando na redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  (regeneração do reagente Fenton) e na oxidação do ligante (Reação 19), formando o radical hidroxila (LANGFORD e CAREY, 1975 apud CARDENÃ, 2009).



Na presença de substâncias coloridas, como corantes, a radiação de luz visível também pode reduzir o  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  via transferência de elétrons intermoleculares de um estado excitado do corante (Reações 20 e 21) e aumentar significativamente a taxa de geração de radicais hidroxila (WANG et al., 2009).



Catalisadores sólidos podem aumentar a velocidade de decomposição do peróxido de hidrogênio para produzir o radical hidroxila frente ao uso somente do peróxido de hidrogênio. Xu e Wang (2012) produziram um compósito magnético de  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ , (na proporção mássica de 1:1) e aplicaram a amostra para a degradação de 4-clorofenol (4-CP) em uma reação do tipo Fenton heterogênea. Para uma concentração de catalisador de  $2,0 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $1020 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de 4-CP e pH 3,0, foi obtido 100% de remoção do 4-CP em 80 minutos de reação, com constante cinética de  $0,11 \text{ min}^{-1}$ . Uma proposta de mecanismo para a reação mostra que a espécie  $\cdot\text{OH}$ , (gerada tanto em fase líquida quanto sólida), é a principal responsável pela remoção de 4-CP. A proposta inclui uma reação do tipo Fenton homogênea, com o  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  lixiviados para a solução, uma reação Fenton heterogênea com  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e



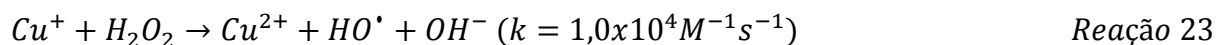
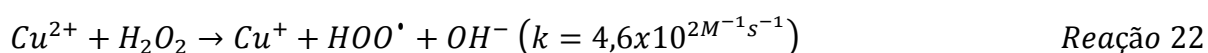
$Ce^{3+}/Ce^{4+}$  em fase sólida, e a redução de  $Ce^{4+}$  para  $Ce^{3+}$  termodinamicamente favorável em função do potencial padrão de redução das espécies ( $Ce^{4+}/Ce^{3+}$   $E^0 = 1,44V$  e  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$   $E^0 = 0,77 V$ ).

### 3.3.4 Processos tipo Fenton

Para aumentar a constante de velocidade de formação de  $Fe^{2+}$ , melhorando a eficiência de oxidação, várias modificações da reação Fenton foram investigadas e são classificadas como reações do tipo Fenton, do inglês *Fenton-like* (BOKARE e CHOI, 2014).

Para uma melhor eficiência na geração de radicais hidroxila a partir do peróxido de hidrogênio busca-se um catalisador Fenton ideal, que deve para isso, exibir múltiplos estados de oxidação, pois as espécies ativas cataliticamente com um estado de oxidação específico podem ser facilmente regeneradas de outro estado de oxidação através de um ciclo redox. Para isso, os estados de oxidação devem ser estáveis numa ampla faixa de pH para evitar a precipitação das espécies catalíticas (BOKARE e CHOI, 2014).

Em termos de reatividade com o peróxido de hidrogênio, o cobre mostra propriedades redox análogas a do ferro. Ambos os estados  $Cu^+$  e  $Cu^{2+}$  reagem facilmente com  $H_2O_2$  (Reações 22 e 23), similarmente ao sistema  $Fe^{2+}/H_2O_2$  e  $Fe^{3+}/H_2O_2$ , respectivamente (MILLERO et al., 1992).



Segundo SIRÉS (2006) e SALAZAR (2012), como os complexos de cobre são mais estáveis do que os complexos de ferro e ocorrem em uma ampla faixa de pH, o sistema  $Cu^{2+}/H_2O_2$  é mais efetivo do que o sistema  $Fe^{3+}/H_2O_2$  que funciona em pH mais ácido. Todos os catalisadores Fenton baseados em  $Cu^{2+}$  geram eficientemente radicais hidroxila. Além disso, complexos orgânicos de  $Cu^{2+}$  são mais facilmente degradados pelos radicais hidroxila que os complexos formados pelo  $Fe^{3+}$  (SIRÉS et al., 2006; SALAZAR et al., 2012). Logo, a complexação dos íons  $Cu^{2+}$  não desativa a reação Fenton, nem impede a mineralização completa dos poluentes orgânicos.

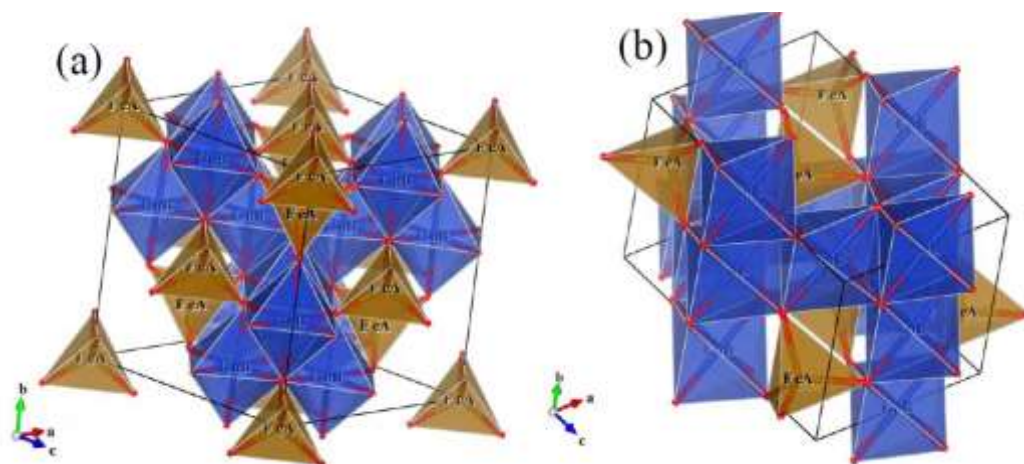
### 3.4 Ferritas

Os óxidos de ferro são comumente utilizados como catalisadores para reações do tipo Fenton por terem um menor custo e possuírem uma alta atividade catalítica (RIBEIRO et al., 2016). As ferritas, como também podem ser chamados estes materiais, têm chamado a atenção dos pesquisadores atualmente por sua utilização em diversos tipos de reação.

A magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) é uma das ferritas mais simples, entretanto, a magnetita comercial apresenta uma baixa atividade como catalisador heterogêneo para reações Fenton (HOU et al., 2014; LAZAR et al., 2002; XING et al., 2011). Um fator positivo é que as ferritas possuem propriedades magnéticas, que são melhoradas por meio da introdução de cátions em sua estrutura,  $\text{MFe}_2\text{O}_4$ , onde  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Mn}$  e  $\text{Zn}$ .

Na Fig. 3 pode-se observar as duas estruturas encontradas para a ferrita de cobre (cuprospinel), que pode ser cúbica ou tetragonal.

Figura 3 – Representação do  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , com estrutura (a)cúbica e (b)tetragonal, considerando um espinélio inverso imperfeito.



FONTE: DOWNS e HALL-WALLACE, 2003.

Além das propriedades magnéticas, a introdução do cátion melhora outras propriedades, entre elas a catalítica, visto que o ferro permite a recuperação magnética do catalisador após as reações (HUDSON et al., 2014). As reações como a redução do  $\text{CO}_2$  (HWANG e WANG, 2004), reações de acoplamento (SINGH, SHENDAGE e NAGARKAR, 2013), conversão oxidativa do metano (PAPA et al., 2009), adsorção para remoção de substâncias tóxicas, são exemplos da utilização desses materiais.

Uma propriedade característica das ferritas é seu band gap curto, encontrando-se na região do visível. Essa propriedade permite que as ferritas utilizem eficientemente a região do espectro solar para reações fotocatalíticas, como a desidrogenação oxidativa (GIBSON e

HIGHTOWER, 1976), decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (ZAKI et al., 2014) e degradação de diferentes poluentes orgânicos (LI et al., 2011; LI et al., 2011; SUN et al., 2013). Além dessas reações, ela pode ser empregada em reações como a foto-Fenton.

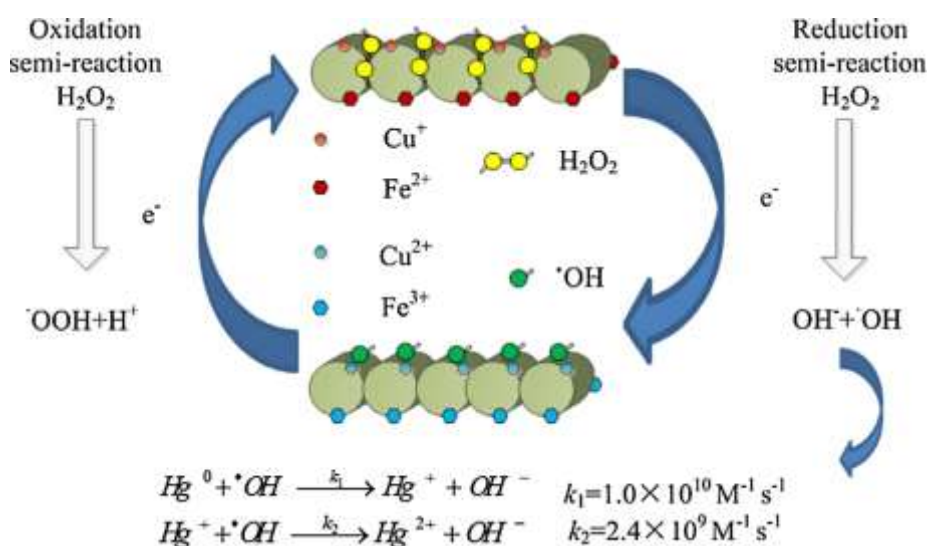
Sharma et al. (2015) produziram ferritas de cobre, zinco, níquel e cobalto ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  e  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), por um método sol-gel, e as aplicaram na degradação de azul de metileno por reação foto-Fenton, sob irradiação de luz visível. Os catalisadores produzidos apresentaram área BET entre 92 e  $151 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , tamanho de partículas entre 15 e 100 nm e valores de band gap entre 1,26 a 2,08 eV. Com estes baixos valores de band gap, a fotoatividade das ferritas na faixa da luz visível, pode ser explicada pela absorção de energia causando a excitação dos elétrons do nível O-2p (banda de valência) para o nível Fe-3d (banda de condução). Isto cria sítios oxidantes e redutores na superfície do catalisador, capazes de atuar em reações de oxidação e redução com compostos presentes em fase líquida. Todos os catalisadores produzidos pelos autores apresentaram propriedades magnéticas indicando que os mesmos podem ser facilmente separados da solução pela aplicação de um campo magnético externo.

Quanto à atividade catalítica dos catalisadores produzidos por Sharma et al. (2015), a ferrita de cobre ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) apresentou os melhores resultados na reação foto-Fenton com irradiação de luz visível. Partindo-se de uma solução aquosa com  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  do corante, pH 2,5,  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de catalisador e  $272 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obteve-se 100% de remoção da cor em 30 min, com um valor de constante cinética de reação de  $0,29 \text{ min}^{-1}$ . Quanto a fotocatalise, os catalisadores de ferrita não apresentaram bons resultados, indicando uma elevada taxa de recombinação elétron/vacância após a fotoativação do catalisador. A dependência da constante cinética com os parâmetros da reação foi avaliada. Observou-se uma redução bastante acentuada da constante cinética com o aumento no pH da solução, para valores  $\text{pH} > 2,5$ .

No trabalho realizado por Zhou et al. (2015) foram produzidas ferritas de cobre, com estequiometria -  $\text{Fe}_{3-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ , com x variando entre 0,0, 0,12, 0,37, 0,56 e 0,71. O método de síntese foi a co-precipitação, partindo-se de NaOH,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , em pH alcalino, meio nitrogenado e secagem a  $80^\circ\text{C}$  por 24h. Os catalisadores foram utilizados para a oxidação catalítica de mercúrio, ( $\text{Hg}^0$  a  $\text{Hg}^{2+}$ ), presente inicialmente em fase gasosa, por uma reação do tipo Fenton heterogênea, em um reator de borbulhamento em batelada. Foi observado pelos autores que a impregnação de cobre na estrutura da magnetita, aumentou a área BET (de 19,9 para  $139,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  – quando x foi de 0,0 até 0,71) e aumentou a eficiência na oxidação do mercúrio. Partindo-se de uma concentração inicial de mercúrio de  $50 \text{ }\mu\text{g.m}^{-3}$

(na fase gasosa), 0,4 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0,6  $\text{g.L}^{-1}$  de catalisador (em suspensão) e pH 6,1, obteve-se 20% de remoção sem catalisador (somente  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), 46% com a magnetita ( $x=0,0$ ) e 97% de remoção com a ferrita de cobre ( $\text{Fe}_{2,29}\text{Cu}_{0,71}\text{O}_4$ ). No reuso do catalisador, por três ciclos consecutivos, a % de oxidação do mercúrio reduziu de 97 para 94 e finalmente 90% (do primeiro ao terceiro ciclo). Essa pequena perda na atividade catalítica da amostra ( $\text{Fe}_{2,29}\text{Cu}_{0,71}\text{O}_4$ ) foi associada a lixiviação de cobre e ferro para a solução aquosa. O mecanismo proposto pelos autores para a oxidação do mercúrio envolve reações de oxidação e redução das espécies  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  com peróxido de hidrogênio em fase sólida, gerando radicais hidroxil, que reagem com  $\text{Hg}^0$  e  $\text{Hg}^+$ , conforme a Fig. 4.

Figura 4 – Mecanismo proposto para a remoção do  $\text{Hg}^0$  pelo Fenton heterogêneo.



FONTE: ZHOU et al., 2015.

Li et al. (2017), produziram catalisadores mistos compostos por:  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{CuO}$  e  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Cu}$ . Os catalisadores foram produzidos pelo método hidrotermal, partindo-se da mistura de ácido tartárico,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$  e  $\text{NaOH}$ , com razão molar  $\text{Fe}:\text{Cu}=1:1$ , em um autoclave a  $150^\circ\text{C}$  por 16 horas, seguida de calcinação. Variando-se as condições de calcinação, entre  $350$  ou  $500^\circ\text{C}$ , sob atmosfera de  $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ , e por 1 ou 4h, foram obtidas as diferentes fases citadas acima. Os catalisadores foram avaliados na degradação do corante azul de metileno por reação Fenton sendo a amostra  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{Cu}$  (obtida por calcinação a  $500^\circ\text{C}$  por 1h - em atmosfera de  $\text{N}_2$ ), aquela que apresentou o melhor resultado. Partindo-se de uma solução  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de azul de metileno,  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de catalisador, pH 6,9 e  $163,7 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , obteve-se 100% de degradação em 180 min de reação. Sob irradiação de luz na faixa do visível, 100% de remoção foi alcançada, porém em 80 min de experimento. Os autores propuseram um mecanismo de reação do tipo foto-Fenton heterogênea, em que as espécies

$Fe^{2+}/Fe^{3+}$  e  $Cu/Cu^+/Cu^{2+}$  e  $H_2O_2/\cdot OH/\cdot OOH$  são constantemente formadas e consumidas (Reações 24 a 30). Pode-se observar na Fig. 5, o mecanismo proposto pelos autores.

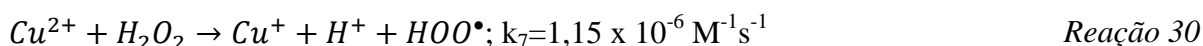
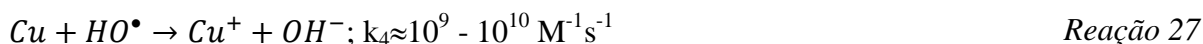
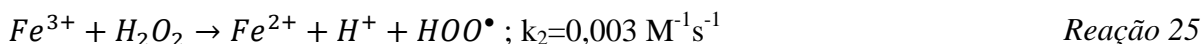
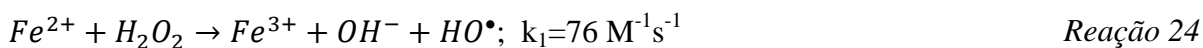
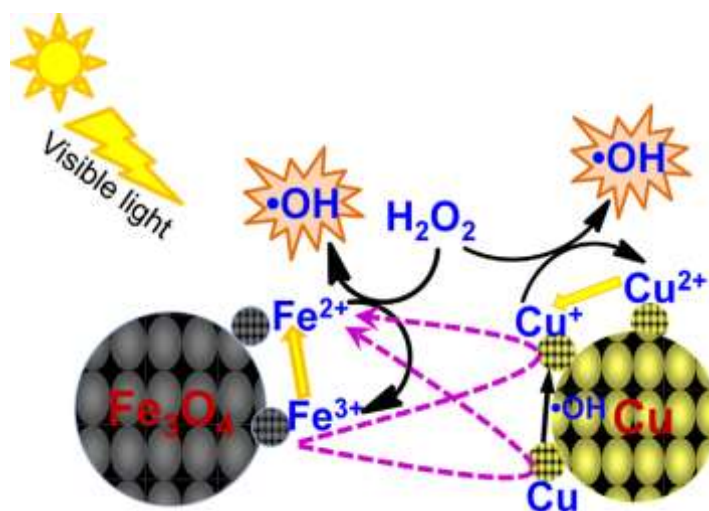


Figura 5 – Ilustração esquemática das reações foto-Fenton pelo composto  $Fe_3O_4/C/Cu$ .



FONTE: LI et al., 2017.

O efeito sinérgico da adição de cobre na estrutura da magnetita foi justificado, principalmente, pela sua atuação na redução de  $Fe^{3+}$  para  $Fe^{2+}$ , termodinamicamente favorável e pela avaliação dos potenciais padrão de redução:  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$   $E^0=0,77V$ ;  $Cu^{2+}/Cu$   $E^0=0,34V$  e  $Cu^{2+}/Cu^+$   $E^0=0,17V$ . A presença de carbono na amostra (confirmada por análise termogravimétrica, EDS e XPS), também pode ter favorecido a transferência de elétrons no sistema de reação devido à sua alta condutividade.

Dos Santos et al. (2016) sintetizaram um óxido de ferro (akaganita) dopado com cobre para aplicação como catalisador no processo Fenton para oxidação do azul de metileno. A performance do catalisador foi estudada após a incorporação de cobre na sua estrutura, de forma a otimizar a sua atividade catalítica. Foram utilizados 1 g/L de catalisador e 21,5 M de  $H_2O_2$  para degradação de uma solução de azul de metileno 50 mg/L. Os resultados mostraram que a akaganita dopada com alta porcentagem de cobre atingiu uma capacidade de remoção

de 65,7% em 180 min, com remoção de carbono orgânico total de 45,5%. Os autores concluíram que o efeito sinérgico entre o ferro e o cobre na estrutura da akaganita favoreceu a formação de radicais hidroxilas, promovendo a degradação do corante.

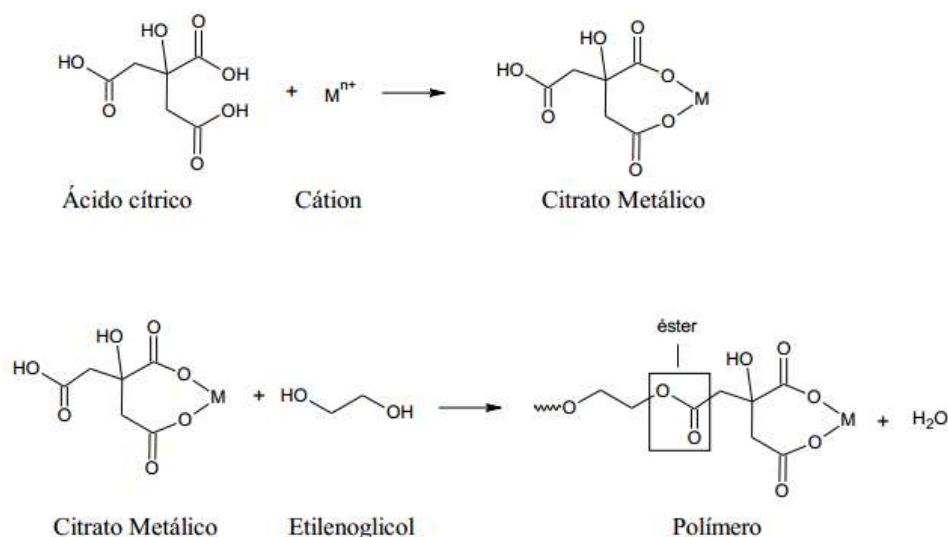
### 3.5 Método Pechini

O método produzido por Pechini, também nomeado método dos percussores poliméricos, consiste na formação de um quelato de cátions que são misturados na presença de um ácido policarboxílico. Sais como cloretos, nitratos e sulfatos são comumente utilizados como fonte catiônica nesse método. Há então a formação de uma resina polimérica produzida pela poliesterificação entre o ácido policarboxílico e o álcool polihidróxido. (RIBEIRO, 2011 apud PECHINI, 1967).

Inicialmente é preparada uma solução aquosa e adicionado o ácido policarboxílico, normalmente o ácido cítrico. Em sequência são adicionados os componentes que irão compor o catalisador. A solução é então mantida sob aquecimento numa faixa de temperatura de 70°C e 80°C por 24 horas (RIBEIRO, 2011; BRITO, 2009).

Terminado o tempo de aquecimento é então adicionado à solução o álcool polihidróxido, normalmente etilenoglicol e a temperatura da solução é elevada para a faixa entre 110°C e 120°C. O álcool tem a função de esterificar as moléculas complexadas e não-complexadas do ácido policarboxílico gerando água, que é removida por evaporação. Como o álcool e o ácido são polifuncionais ocorre a formação de uma resina polimérica onde se forma uma estrutura molecular de cátions quelados, sendo essa uma vantagem do método, devido a distribuição atômica dos cátions que garante grande homogeneidade às partículas que serão obtidas (RIBEIRO, 2011; BRITO, 2009). Na Fig. 6 são representadas as reações químicas que acontecem durante o processo.

Figura 6 – Mecanismo de reação de formação do polímero no método Pechini.



FONTE: NERIS, 2014.

Após a formação da resina, a mesma é pirolisada durante 1 hora numa temperatura de 400°C para provocar o colapso do polímero e a carbonização da amostra. O material obtido é então desaglomerado e peneirado numa peneira de malha ABNT n°200. O pó obtido é então calcinado em temperaturas entre 450°C e 800°C, onde ocorrerá também a liberação de matéria orgânica remanescente no material (BRITO, 2009).

O método Pechini se destaca em relação aos outros métodos por permitir a obtenção de pós com alta área específica, tamanho de partícula reduzido, elevada homogeneidade química e controlada distribuição de fases (BRITO, 2009).

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Síntese dos catalisadores a partir do método Pechini modificado

A produção dos catalisadores ocorreu por meio do método Pechini com algumas modificações, pois, utilizou-se sulfatos dos sais ao invés dos nitratos. Foi utilizada uma razão molar de ácido cítrico/cátion metálico de 3:1, baseando-se em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa Laboratório de Catalise Ambiental da UFPB. Foram produzidos catalisadores com duas proporções mássicas: 60% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 40% de  $\text{CuO}$  (denominado Fe/Cu – 60/40) e 80% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  com 20% de  $\text{CuO}$  (Fe/Cu – 80/20).

Em um béquer com capacidade para 1L foram adicionados 600 mL de água destilada, que foi aquecida até uma temperatura de aproximadamente 80°C. O ácido cítrico foi adicionado lentamente ao béquer, sob agitação constante, até completa dissolução do mesmo. Sulfato ferroso hepta-hidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) foi adicionado lentamente à solução, seguido do sulfato de cobre penta-hidratado ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). A reação foi mantida sob aquecimento e agitação por 24 horas e com a temperatura ajustada na faixa de 70°C a 80°C. Após essa etapa foi adicionado etilenoglicol (na razão mássica de 60:40 em relação ao ácido cítrico) para ocorrer a formação de uma resina polimérica e a formação do catalisador, a temperatura foi elevada para a faixa de 110°C a 120°C.

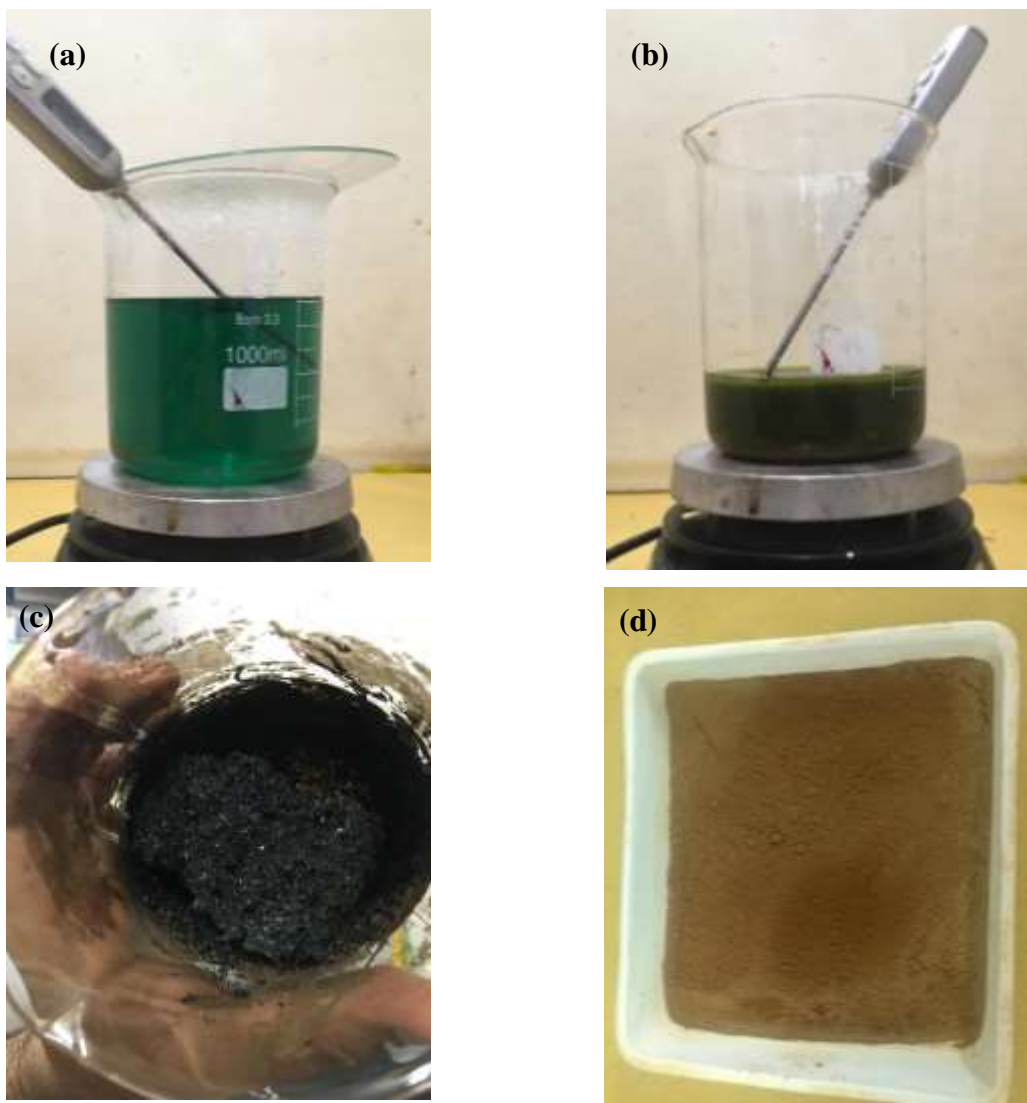
Após a formação da resina polimérica a amostra foi retirada e colocada em outro recipiente, onde foi pirolisada em forno mufla a 400°C durante 1 hora. O material pirolisado, (precursor dos catalisadores produzidos) foi macerado e peneirado numa peneira de malha ABNT n°200, para, na sequência, ser calcinado por 4h nas seguintes temperaturas:

- Fe/Cu – 60/40: 450°C (E1), 500°C (E2), 600°C (E3), 700°C (E4) e 800°C (E5);
- Fe/Cu – 80/20: 450°C (B1), 600°C (B2), 700°C (B3), 800°C (B4) e 900°C (B5).

As temperaturas foram escolhidas se baseando em trabalhos anteriores realizados pelo grupo de pesquisa LACAM. A sigla foi utilizada para uma visualização melhor dos resultados gráficos. Na Fig. 7 pode-se observar o procedimento realizado. Também foram produzidos os óxidos puros de cada metal ( $\text{CuO}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), para fins de comparação. Estes catalisadores foram produzidos pelo método descrito anteriormente, utilizando-se apenas os sais de cobre e ferro, hidratados, em cada síntese. Nessas sínteses, os materiais pirolisados (precursor de cobre e precursor de ferro) foram macerados e calcinados a 600°C por 4h.



Figura 7 – Fases de produção do catalisador pelo método Pechini modificado. (a) Sais metálicos em solução com ácido cítrico; (b) Resina polimérica; (c) Amostra pirolisada; (d) Amostra calcinada.



FONTE: O autor, 2018.

Os catalisadores produzidos foram lavados antes do uso para a remoção dos sais utilizados na síntese. A metodologia de lavagem foi baseada em colocar o catalisador num béquer, adicionar água destilada e deixa-lo em agitação por 30 minutos. Em seguida o material lavado foi colocado num erlenmeyer como mostrado Fig. 8 e esperou-se 12 horas para que todo o catalisador decantasse e o sobrenadante fosse retirado, utilizando uma pipeta volumétrica de 50 mL, e seu pH medido e comparado com o da água destilada. Se o pH estivesse abaixo do pH da água a amostra era novamente lavada até que se atingisse o pH igual ou próximo ao da água destilada (pH 6,0). Os catalisadores foram então filtrados em filtros qualitativos e secos em uma estufa durante 3 horas a 120°C.

Figura 8 – Lavagem dos catalisadores para remoção de material não reagido.



FONTE: O autor, 2018.

## 4.2 Caracterização dos Catalisadores

Os catalisadores produzidos neste trabalho foram caracterizados na Universidade Federal da Paraíba (UFPB), no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LACOM), no Laboratório de Carvão Ativado (LCA), no Laboratório de Ensaios de Materiais e Estruturas (LABEME) e no Laboratório de Materiais e Química Ambiental (LABMAQ) onde foram feitas as análises de infravermelho e de difração de raios X, análise de área superficial específica e espectroscopia de fluorescência de raios X, e espectroscopia UV-VIS, respectivamente.

### 4.2.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

A análise foi realizada para avaliar as fases presentes nos catalisadores em cada temperatura de calcinação em que eles foram produzidos. Os difratogramas foram obtidos com o auxílio de um difratômetro de raios X Shimadzu (modelo XRD 6000). As análises varreram a faixa entre 5° e 80° (2 $\theta$ ).

#### **4.2.2 Análise de Infravermelho**

As análises de Infravermelho foram obtidas com o intuito de observar as ligações químicas presentes nos catalisadores. Os espectros foram realizados na região do infravermelho, de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  em espectrofotômetro Shimadzu (modelo IR Prestige-21).

#### **4.2.3 Área Superficial BET**

A área superficial específica dos catalisadores produzidos foi obtida usando o método Brunauer-Emmet-Teller (BET), que se baseia na adsorção de uma monocamada de um gás inerte, geralmente  $\text{N}_2$  ou Ar. Foi utilizado o equipamento porosímetro ASAP 2020 da Micromeritics.

#### **4.2.4 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)**

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) é uma técnica destrutiva que permite identificar os elementos presentes em uma amostra assim como estabelecer a proporção, concentração em que cada elemento se encontra presente na amostra. Foi utilizado o equipamento XRF 1800 Shimadzu.

#### **4.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa UV-VIS (ERD)**

A análise de espectroscopia de reflectância difusa é feita a partir de medidas na faixa do espectro de onda UV-visível. Nas faixas de energia descritas, as partículas sofrem transições eletrônicas moleculares sendo promovidos a níveis de energia mais elevados devido à absorção de energia (ALVES, 2010). A análise gera dados de reflectância em função dos comprimentos de onda. Foi utilizada a relação de Tauc (1966) e Kulbelka-Munk (1948), encontrando desta forma o valor do band gap pela extrapolação da região linear do gráfico do coeficiente de absorção em função da energia do fóton. Utilizou-se a Eq. 1 para calcular o coeficiente de absorção de acordo com os valores de reflectância e a Eq. 2 para relacionar o quadrado do coeficiente de absorbância e da energia de um fóton com a energia de um fóton. Onde  $k$  vai ser a constante que está relacionada com o estado de densidade eletrônica do catalisador e  $n$  é um termo que vai depender da natureza da transição eletrônica do composto.

$$F(R) = \alpha = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad \text{Equação 1}$$

$$(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_{gap})^n \quad \text{Equação 2}$$

Considerou-se que ocorre transição direta no material utilizado, onde o valor de n para um óxido semiconductor é ½ e k é constante e vale 1 (MURPHY, 2007). A obtenção dos espectros de absorção na região UV-Visível foi feita pelo equipamento Shimadzu UV-2600.

### 4.3 Atividade catalítica das amostras

Para se avaliar a atividade catalítica das amostras, primeiramente foram realizados ensaios com a utilização da luz solar, sem a presença de peróxido de hidrogênio (fotocatálise) e posteriormente, com a introdução de peróxido de hidrogênio na solução aquosa (reação foto-Fenton). Foram realizados ensaios com as 10 amostras produzidas (Fe/Cu – 60/40: E1, E2, E3, E4 e E5, e Fe/Cu – 80/20: B1, B2, B3, B4 e B5).

Selecionada a amostra com maior eficiência nas reações fotocatalíticas, dentre todas as produzidas, foram realizados ensaios avaliando-se a concentração inicial de peróxido de hidrogênio (100 e 300 mg.L<sup>-1</sup>) se baseando em resultados obtidos no grupo de pesquisa LACAM e em alguns trabalhos como o de Sharma (2015) que utilizou aproximadamente 300 mg.L<sup>-1</sup>.

O pH inicial da solução aquosa foi avaliado em duas faixas (pH 3 e pH 6), o pH 6 foi escolhido por ser o pH da água destilada utilizada, pH ácido foi baseado no trabalho de Sharma (2015) onde os catalisadores produzidos não foram eficientes em pH acima de 4. Foram avaliados também a taxa da radiação solar incidente e a reutilização do catalisador. Nas condições ótimas encontradas, foram realizados ensaios com os óxidos puros produzido pelo método Pechini (CuO e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

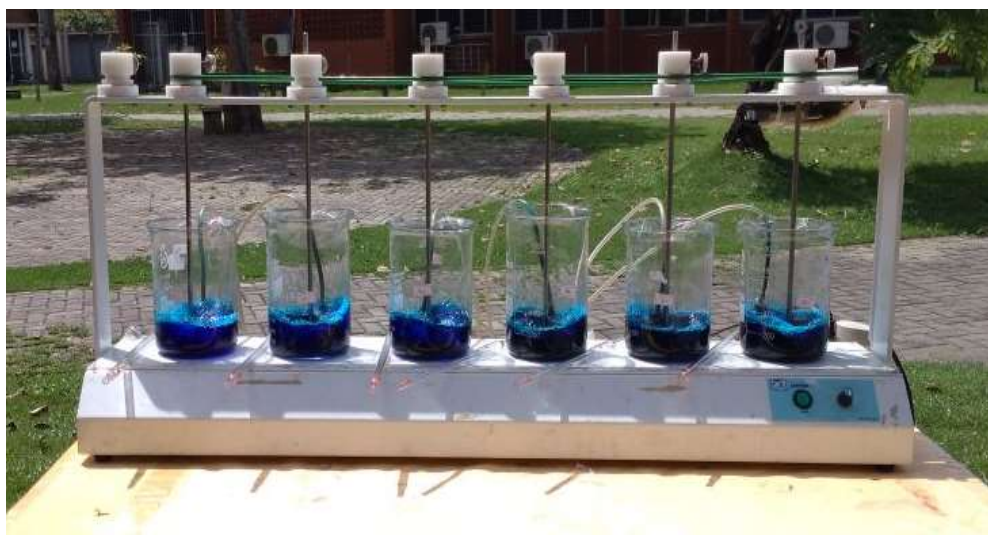
Todos os ensaios ocorreram utilizando o corante azul de metileno como molécula modelo, sob incidência de luz solar, com a introdução de ar na solução aquosa (utilizando compressores e difusores de laboratório) para favorecer a oxidação do meio e por um determinado intervalo de tempo, geralmente das 10 às 14 horas, onde há a maior incidência de raios solares.

Os ensaios foram realizados em batelada, retirando-se alíquotas com 3 mL da solução aquosa em intervalos de tempo pré-determinados, inicialmente em intervalos mais curtos e

após trinta minutos os intervalos foram fixos em trinta minutos. As alíquotas eram centrifugadas e analisadas num espectrofotômetro de UV-visível em 665 nm, para avaliar a degradação do azul de metileno ao longo do tempo. O equipamento utilizado para agitação da solução foi um JarTest de seis provas, Fig. 9, e reagentes de nível analítico (GONÇALVES et al., 2009; PEREIRA et al., 2011).

Os experimentos foram realizados com os catalisadores produzidos nas duas proporções, em todas as temperaturas de calcinação. Foi utilizada uma concentração de 1 g/L de catalisador, 50 mg.L<sup>-1</sup> de azul de metileno, 0,5 L.min<sup>-1</sup> de vazão de ar e com pH inicial da solução aquosa igual a 6,0 e 3,0.

Figura 9 – Procedimento experimental do ensaio fotocatalítico.



FONTE: O autor, 2018.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterizações

#### 5.1.1 Análise por Difração de Raios X (DRX)

Nas caracterizações realizadas por difratograma de raios X apresentadas na Fig. 10 para o catalisador Fe/Cu-60/40, e na Fig. 11 para o catalisador Fe/Cu-80/20, pode-se observar a formação de fases mista de ferro e cobre. A presença do óxido de ferro na forma magnetita,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , foi observada pela ficha catalográfica JCPDS 89-0691 presente em todos os catalisadores.

Houve formação de uma fase entre o cobre e o ferro, chamada cuprospinel (ferrita de cobre), em todos os catalisadores, com estrutura molecular  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ , de acordo com a ficha catalográfica JCPDS 25-0283. A fase cuprospinel possui estrutura similar a magnetita e ocorre devido a substituição de um cátion de ferro por um de cobre em sua estrutura cristalina, isso favorece a sua utilização como catalisador. Com o aumento da temperatura de calcinação, observa-se que a maioria dos picos se relaciona com o cuprospinel, o que indica que o aumento da temperatura favorece a formação dessa fase.

O óxido de cobre na fase tenorita,  $\text{CuO}$ , foi encontrado nos catalisadores E3, E4 e E5, com ficha catalográfica JCPDS 72-0629. O óxido de ferro na fase hematita,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , de ficha catalográfica JCPDS 89-0598, foi encontrado nos catalisadores E1 a E4 e em todos os catalisadores de proporção 80/20 (B1, B2, B3, B4, B5). Na amostra E3 (calcinação a  $600^\circ\text{C}$ ) as fases de hematita e ferrita de cobre se encontraram bem definidas, logo, com as fases bem formadas pode-se obter melhores resultados nas reações catalíticas devido a cristalinidade.

Outra fase formada, somente nos catalisadores B3, B4 e B5, foi um óxido de ferro e cobre,  $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ , com ficha catalográfica JCPDS 76-2294. Este sistema Cu-Fe-O ocorre porque a sua temperatura de Curie – temperatura em que o magnetismo do material passa a ser induzido ao invés de permanente (CURIE, 1903) – está entre a do cuprospinel e da magnetita (JEFFERSON, 1965).

Figura 10 – DRX dos catalisadores Fe/Cu – 60/40.

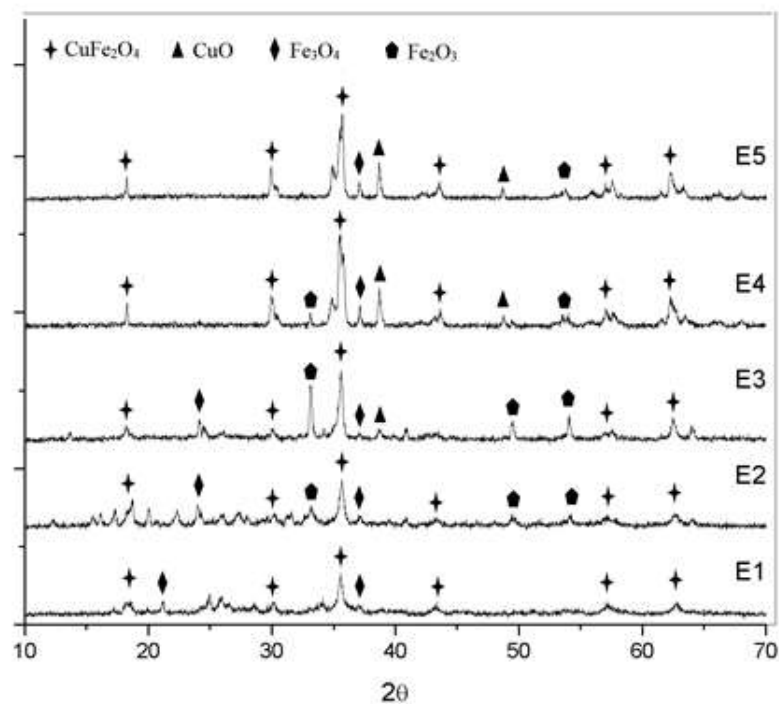
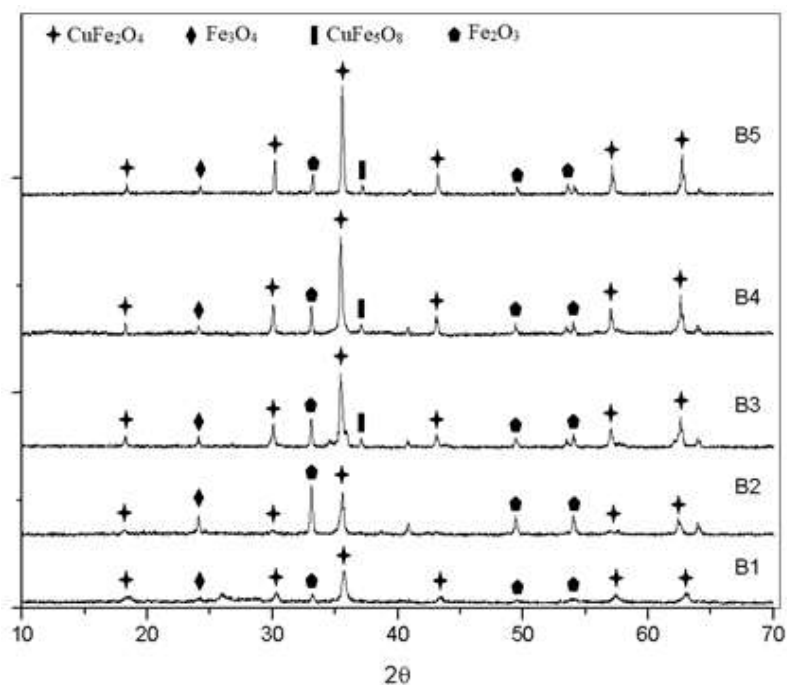


Figura 11 – DRX dos catalisadores Fe/Cu – 80/20.



### 5.1.2 Análise de Infravermelho

A partir dos espectros de Infravermelho, pode-se observar que a banda de absorção próxima a  $1100\text{ cm}^{-1}$  nos catalisadores E1, E2, E3 (Fig. 12 (a)) e B1, B2 (Fig. 12 (b)) provém

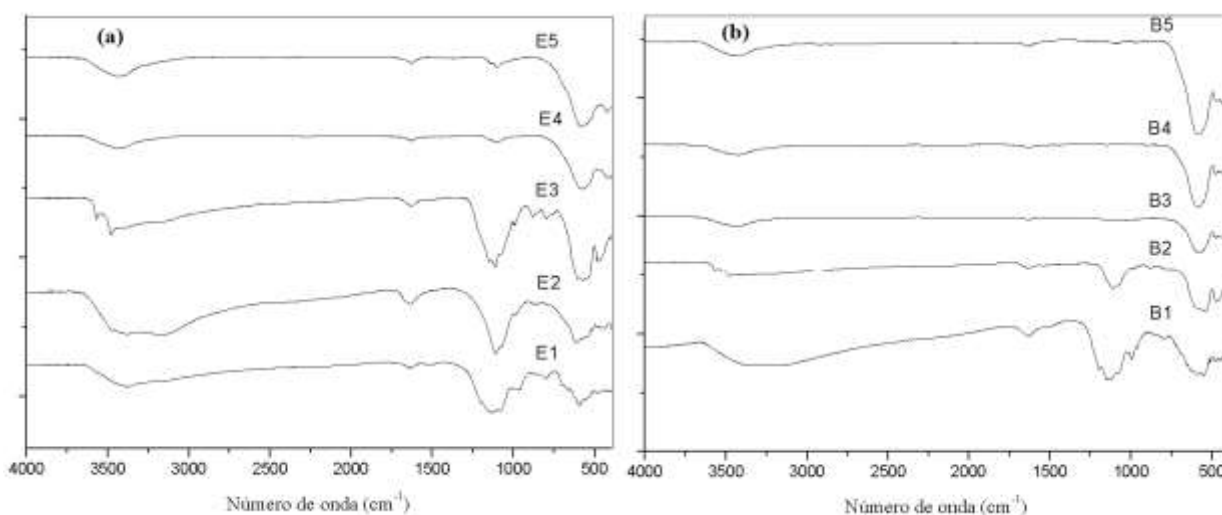
do sulfato, ânion precursor utilizado na síntese, o que indica a presença de material não reagido.

Entre  $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$  há uma absorção em todos os catalisadores, referente ao estiramento Fe-O, que é uma absorção característica de óxidos de ferro ou fases de ferro, como a hematita (CORNELL E SCHWERTMANN, 2003). Nas amostras E3 e B2, ambas calcinadas a  $600^{\circ}\text{C}$ , observa-se claramente duas bandas de absorção (em  $540$  e  $467\text{ cm}^{-1}$ ) provenientes da ligação metal-oxigênio que correspondem à vibração de complexos tetraédricos e octaédricos, respectivamente.

SURENDRA (2018) produziu ferritas de cobre dopadas com prata ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\text{Ag}$ ) para decomposição do corante verde malaquita sob luz UV. Na análise de FTIR, a ligação observada a  $540\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída à vibração de alongamento do grupo tetraédrico  $\text{Cu}^{2+}\text{-O}^{2-}$  e a ligação observada a  $467\text{ cm}^{-1}$ , foi atribuída ao complexo octaédrico  $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}$ . Essa análise, corrobora o resultado do DRX, mostrando a clara formação de  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$  nas amostras E3 e B2.

Em aproximadamente  $1639\text{ cm}^{-1}$  há uma pequena banda de absorção, em todos os catalisadores, referente a ligação H-O-H e o alargamento na faixa de absorção entre aproximadamente  $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$  devido as ligações de hidrogênio presentes na água, podendo então haver umidade nos catalisadores, o que explica a diminuição do pico de absorção com o aumento da temperatura de calcinação. Pode-se observar que para os catalisadores na proporção 60/40 esse alargamento é maior, o que favorece a formação de radicais hidroxila.

Figura 12 – Infravermelho dos catalisadores, (a) Fe/Cu – 60/40, (b) Fe/Cu – 80/20.





### 5.1.3 Área Superficial BET

A Tab. 1 e a Tab. 2 mostram os resultados obtidos para a área superficial BET das amostras produzidas. Os valores obtidos revelam uma área superficial com valores entre 42 e 1,5 m<sup>2</sup>/g para as amostras Fe/Cu-80/20, e valores entre 21 e 0,12 m<sup>2</sup>/g, para as amostras de Fe/Cu-60/40. Para as duas proporções utilizadas, quanto maior a temperatura de calcinação, menor a área superficial.

Tabela 1 – Resultados da análise de Área Superficial BET para o catalisador Fe/Cu – 60/40.

E1 (m <sup>2</sup> /g)	E2 (m <sup>2</sup> /g)	E3 (m <sup>2</sup> /g)	E4 (m <sup>2</sup> /g)	E5 (m <sup>2</sup> /g)
19,369	21,365	9,882	8,041	0,124

Tabela 2 – Resultados da análise de Área Superficial BET para o catalisador Fe/Cu – 80/20.

B1 (m <sup>2</sup> /g)	B2 (m <sup>2</sup> /g)	B3 (m <sup>2</sup> /g)	B4 (m <sup>2</sup> /g)
42,255	11,143	4,240	1,505

A amostra de CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcinada a 400°C produzida por Sharma (2015), apresentou uma área BET de 97 m<sup>2</sup>/g. Já a amostra produzida por López-Rémon (2017), ferrita de cobre pelo método sol-gel calcinada a 600°C, apresentou uma área BET de 8 m<sup>2</sup>/g, um valor similar ao que foi obtido neste trabalho. Isso indica que não deve ocorrer adsorção no catalisador, favorecendo a remoção do corante ao invés de sua adsorção.

### 5.1.4 Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX)

Os dados obtidos pela análise de FRX são mostrados na Tab. 3. Observa-se que há um pequeno desvio nas proporções mássicas obtidas para os catalisadores produzidos neste trabalho, em relação aos valores teóricos 60/40 e 80/20.

Tabela 3 – Valores obtidos pela análise do FRX para os catalisadores produzidos.

Catalisadores	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CuO (%)	Impurezas (%)
Fe/Cu 60/40	57,29	41,89	0,82
Fe/Cu 80/20	81,23	16,13	2,64

### 5.1.5 Espectroscopia de Reflectância UV-VIS (ERD)

Os valores de band gap das amostras produzidas foram calculados utilizando-se a correlação de Wood e Tauc (1972), para um sólido semiconductor. A equação relaciona o quadrado do coeficiente de absorção e da energia de um fóton com a energia de um fóton. Nas Fig. 13 ((a), (b) e (c)) pode-se visualizar a indicação dos valores de band gap das amostras produzidas e na Tab. 4 pode-se conferir os valores de band gap. Esta análise foi feita apenas para a hematita (para fins de comparação) e para as amostras E3 e B2 (os óxidos mistos calcinados a 600°C).

Figura 13 – Gráficos dos catalisadores (a) E3, (b) B2, (c) Hematita, e seus referentes band gaps.

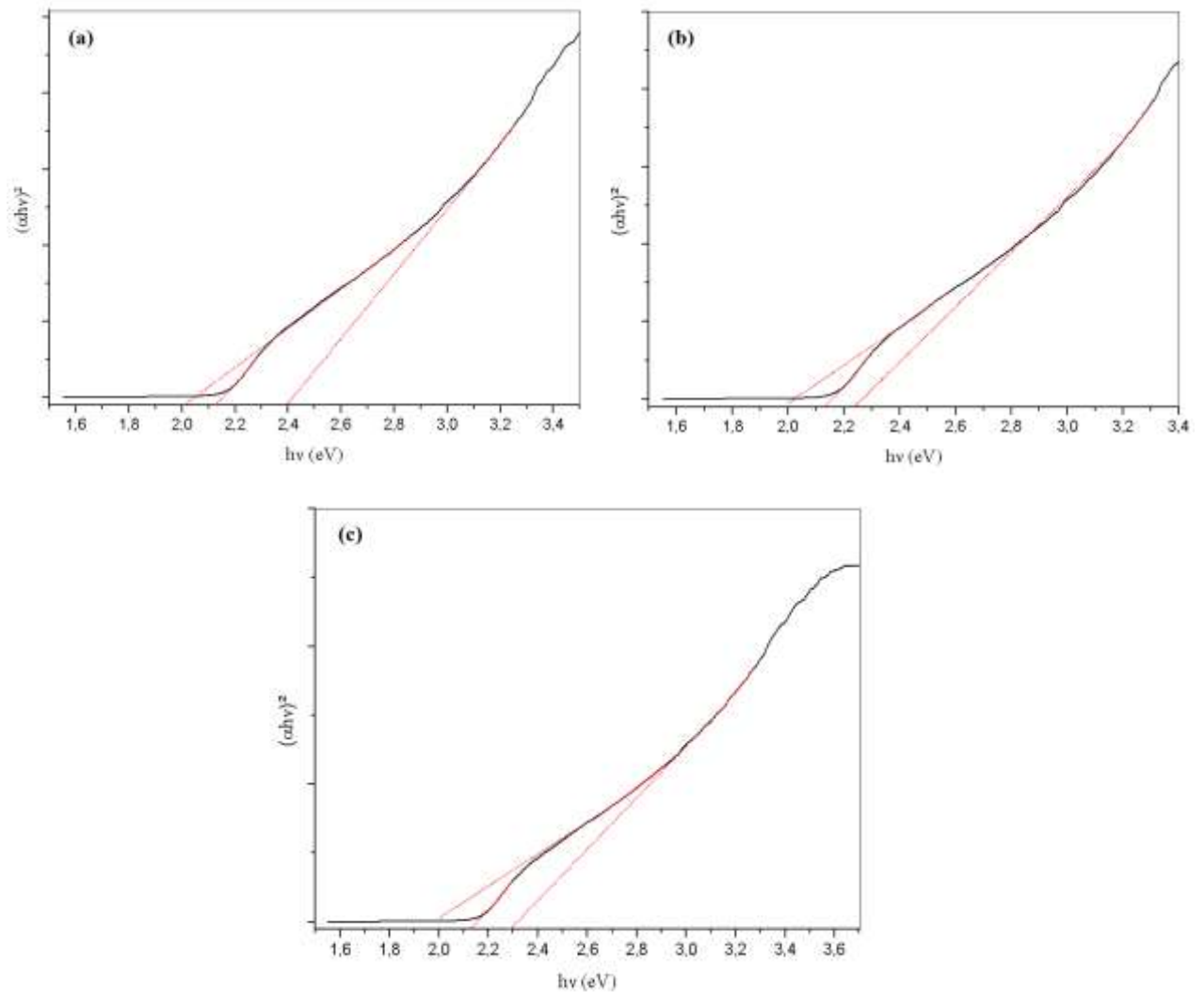


Tabela 4 – Valores de band gap para os catalisadores E3, B2 e da hematita.

<b>E3 (60/40)</b>	<b>B2 (80/20)</b>	<b>Hematita</b>
2 eV	1,98 eV	1,92 eV
2,12 eV	2,12 eV	2,12 eV
2,4 eV	2,23 eV	2,3 eV

Esses valores podem ser explicados devido as fases que foram encontradas na análise de DRX, para os catalisadores produzidos, por isso o material possui características multi gap.

## 5.2 Ensaios Preliminares

### 5.2.1 Ensaio de Fotocatálise Solar

Foi adicionado ao reator somente a solução de azul de metileno como forma de comparar a eficiência dos catalisadores com a degradação do corante por fotólise solar (branco). As curvas cinéticas obtidas podem ser vistas, na Fig. 14 para o catalisador Fe/Cu 60/40 e na Fig. 15 para o catalisador Fe/Cu 80/20.

Figura 14 – Cinética de remoção para a Fotocatálise com o catalisador Fe/Cu – 60/40.

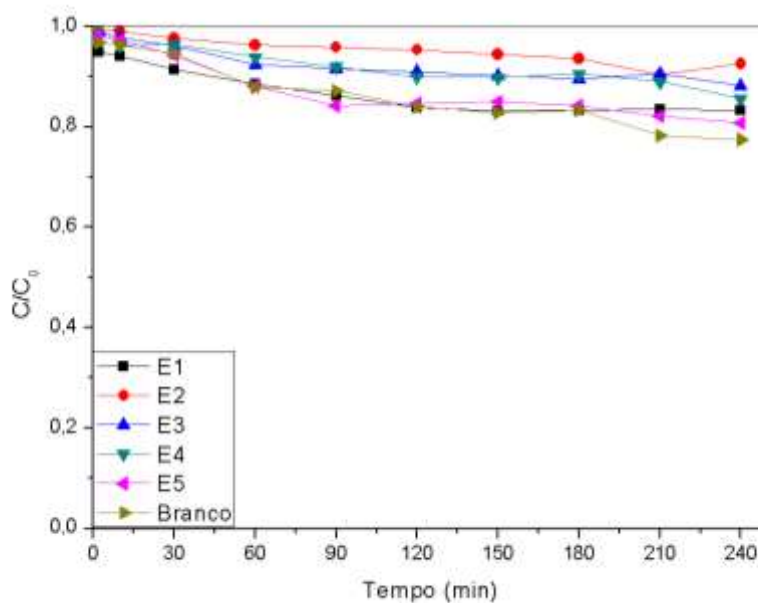
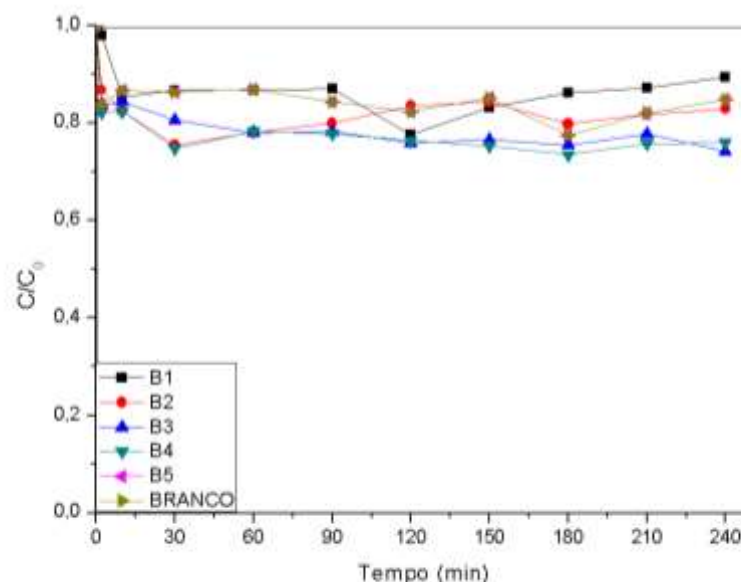


Figura 15 – Cinética de remoção para a Fotocatálise com o catalisador Fe/Cu – 80/20.



Pode-se observar nas Fig. 14 e Fig. 15, que as amostras produzidas não apresentam atividade fotocatalítica, independente da temperatura de calcinação utilizada. O teste branco inclusive, apresentou uma degradação maior do que utilizando o catalisador. Isto indica que houve fotólise do corante, ou seja, o azul de metileno foi degradado pela luz solar e a presença do catalisador no meio reduziu a radiação direta incidente, diminuindo a porcentagem de remoção de cor. Foi realizado experimento de fotocatálise solar em pH inicial igual a 3,0, e também não houve eficiência na remoção do corante a partir da solução aquosa.

A ineficiência das amostras produzidas quanto a fotocatálise pode ser atribuída ao baixo valor do band gap das amostras, principalmente tratando-se das amostras E3 e B2, que foram caracterizadas. Com baixos valores de band gap há elevada taxa de recombinação dos pares  $e^-/h^+$ , diminuindo a eficiência fotocatalítica (entre 2,0 e 2,5 eV) (SHARMA, et al., 2015; WU et al., 2015). Uma informação importante destes ensaios, é que provavelmente não há adsorção do corante azul de metileno na superfície do catalisador, pelo menos em pH inicial igual a 6,0 e pH inicial igual a 3,0.

### 5.2.2 Ensaio de foto Fenton Heterogêneo Solar

O ensaio para avaliar o processo Fenton foi realizado com os mesmos parâmetros do ensaio de fotocatálise, entretanto foi utilizada uma concentração de peróxido de hidrogênio de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , inclusive no branco (AM/Luz/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Os resultados obtidos estão na Fig. 16 para o catalisador Fe/Cu 60/40 e na Fig. 17 para o Fe/Cu 80/20 e indicam que a introdução do

peróxido de hidrogênio, causa ou estimula, uma reação de degradação do corante, uma reação do tipo foto Fenton, por exemplo.

Com o catalisador E3 obteve-se uma remoção de cor de 64%, superior a remoção obtida para os outros catalisadores (produzidos com temperaturas de calcinação diferentes). Os catalisadores E2, E4 e E5 obtiveram uma remoção média de 43% do corante, enquanto o branco (AM/Luz/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e o catalisador E1 obtiveram uma remoção de 32%. O catalisador E3 removeu duas vezes mais que o branco, o que indica a sua eficácia como catalisador. Segundo o difratograma de raios-X e os espectros de Infravermelho, o que diferencia a amostra E3 das demais, é que as fases ferrita de cobre e hematita, se apresentam bem definidas nesta amostra.

Para o catalisador Fe/Cu 80/20 a maior eficiência na remoção de cor foi de 48%, para a amostra B2 (também calcinada a 600 °C), o que pode ser observado na Fig. 17. O branco conseguiu remover 26% na presença do peróxido de hidrogênio.

Figura 16 – Cinética de remoção de cor para a reação Foto-Fenton com o catalisador Fe/Cu – 60/40.

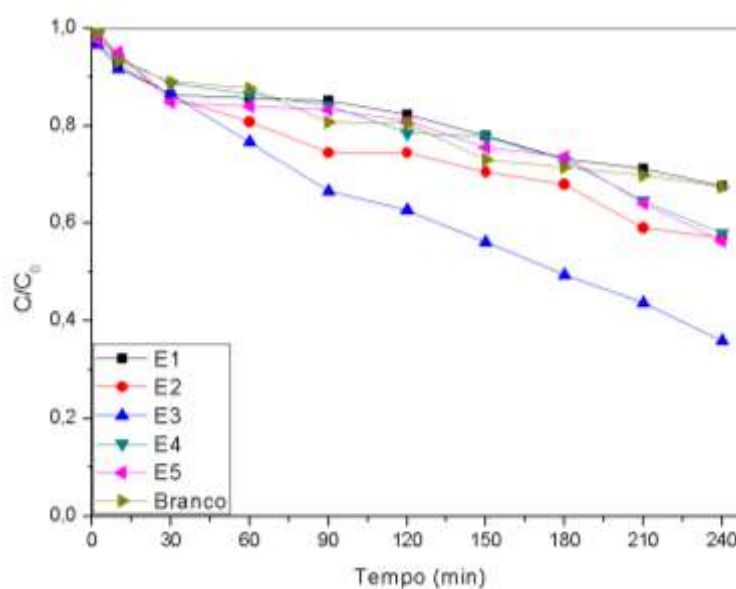
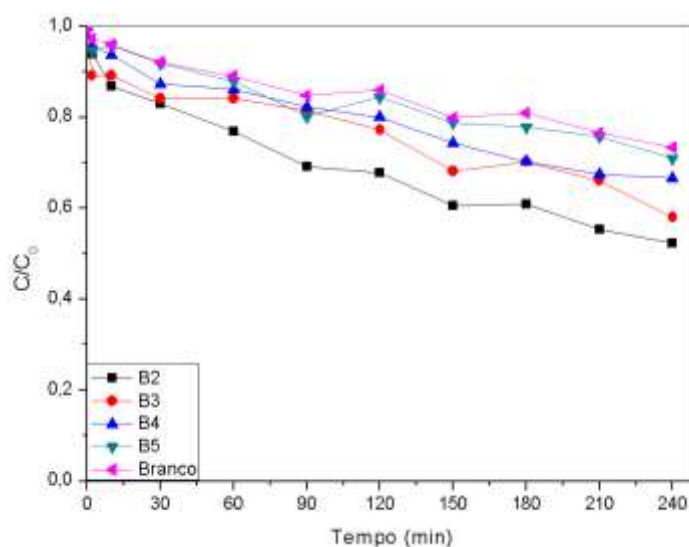


Figura 17 – Cinética de remoção de cor para a reação Foto-Fenton com o catalisador Fe/Cu – 80/20.



As curvas pouco acentuadas indicam uma degradação lenta, mas constante, que continua até o último ponto da cinética. Para isso foi proposto realizar o experimento aumentando o tempo de reação de 4 horas para 6 horas com o intuito de verificar quando ocorreria a estabilidade no meio.

Após os resultados obtidos para os catalisadores nas duas proporções, pode-se observar que a maior proporção de cobre tem influência na reação Foto-Fenton. O catalisador escolhido para os ensaios posteriores foi o E3, catalisador na proporção 60/40 e calcinado na temperatura de 600°C.

### 5.3 Ensaios variando-se o pH inicial e a concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

#### 5.3.1 Da influência do peróxido de hidrogênio

A fim de avaliar-se a influência da concentração inicial de peróxido de hidrogênio na solução, foi realizado um experimento variando-se a concentração de peróxido de hidrogênio entre 100 e 300 mg.L<sup>-1</sup>. Os demais parâmetros utilizados foram: 1 g.L<sup>-1</sup> do catalisador E3, 50 mg.L<sup>-1</sup> de corante, pH inicial igual a 6,0. A Fig. 18 mostra as curvas cinéticas obtidas e a Fig. 19 mostra o ajuste dos dados experimentais a um modelo cinético de reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno.

Figura 18 – Influência do peróxido de hidrogênio na reação foto-Fenton.

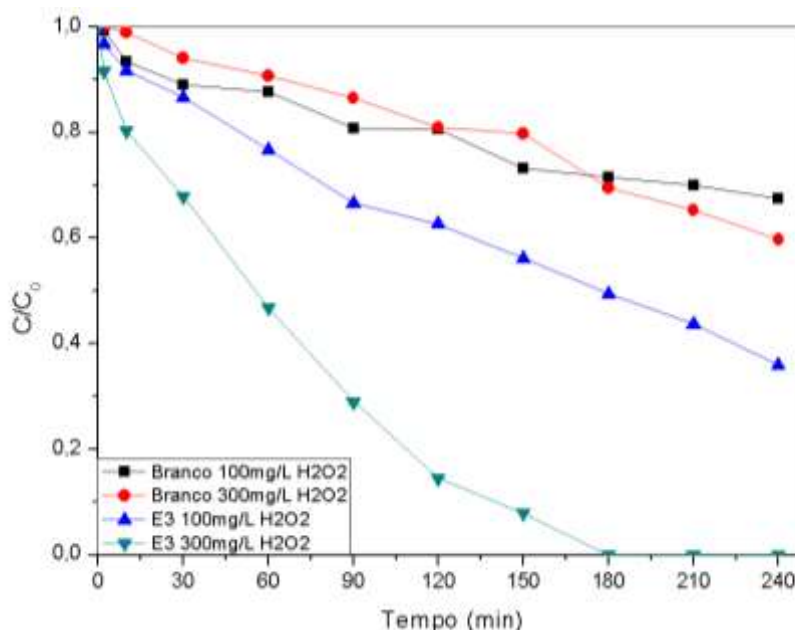
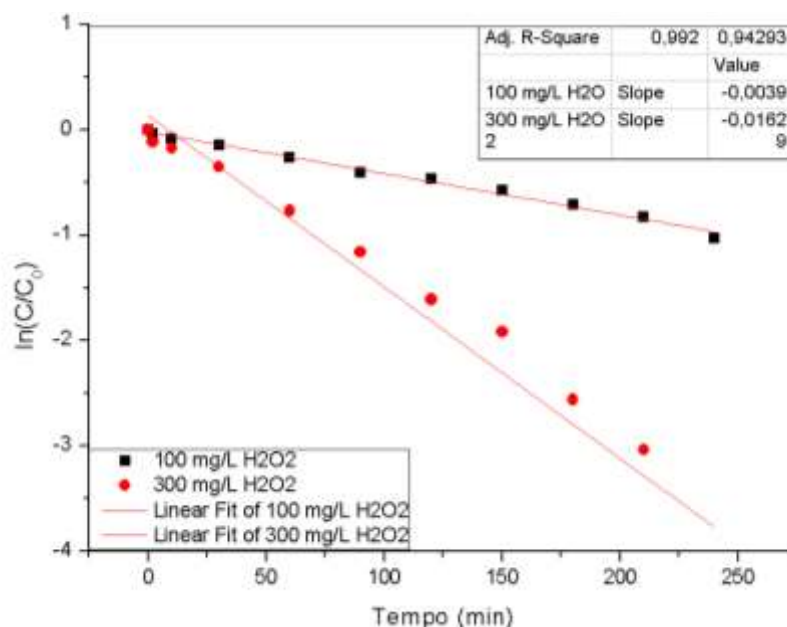


Figura 19 – Ajuste cinético para a reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno em pH 6,0 com 100 mg.L<sup>-1</sup> e 300 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



Observa-se, na Fig. 18, que o aumento na dosagem de peróxido de hidrogênio, de 100 para 300 mg.L<sup>-1</sup>, aumentou a taxa de remoção de cor a partir da solução inicial, passando de 64% para 100% de remoção (em 240 min). A maior dosagem de peróxido de hidrogênio também causou um aumento na constante cinética da reação de primeira ordem, indo de 0,0039 min<sup>-1</sup> para uma concentração inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 100 mg.L<sup>-1</sup>, para 0,0163 min<sup>-1</sup> (para 300 mg.L<sup>-1</sup>) o que causa uma remoção mais rápida do corante.

5.3.2 Da influência do pH inicial da solução aquosa

A influência do pH inicial da solução aquosa na cinética e eficiência da reação foi avaliada em pH 6 e pH 3. Os demais parâmetros utilizados nestes experimentos foram: 1g/L do catalisador E3, 50 mg.L<sup>-1</sup> de corante e 300 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A Fig. 20 mostra as curvas cinéticas obtidas e a Fig. 21 mostra o ajuste dos dados experimentais a um modelo cinético de reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno.

Figura 20 – Cinética de remoção para reação Foto-Fenton em pH 3,0 e 6,0 para o catalisador E3.

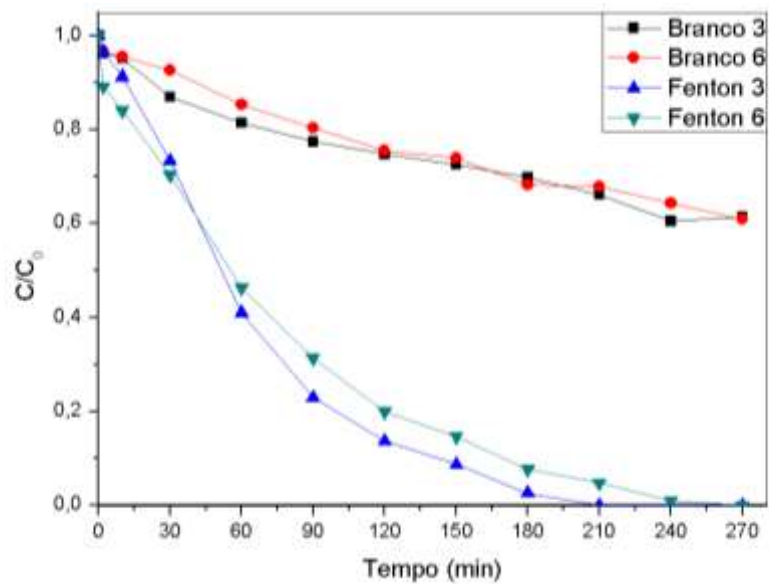
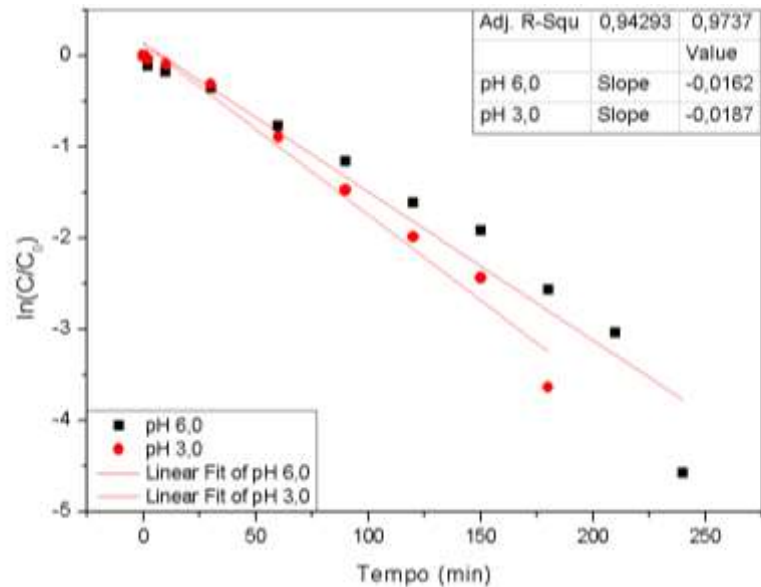


Figura 21 – Ajuste cinético para a reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno com 300 mg.L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> em pH 3 e 6.





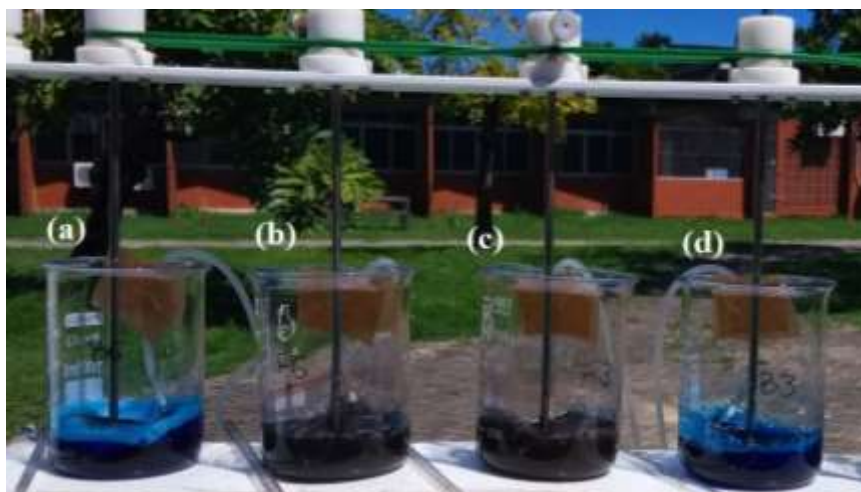
Pode-se observar pela Fig. 20, que o valor do pH inicial da solução aquosa, entre 3,0 e 6,0, pouco influenciou na reação foto-Fenton, com o catalisador E3. A cinética tornou-se um pouco mais rápida em pH ácido, obtendo-se 100% de remoção da cor em 210 min contra 240 min em pH 6,0. O pH final ficou em 5,1 e 5,6, para pH inicial igual a 3 e 6, respectivamente. Este resultado é muito importante em se tratando de reação do tipo Fenton, haja vista que uma das maiores desvantagens desse processo (no caso da reação Fenton homogênea), é a necessidade de se trabalhar mantendo-se o pH em torno de 3,0. A mudança no pH na reação não variou significativamente os resultados, podendo assim utilizar o catalisador na faixa de pH ácido e neutro.

Sharma (2015) produziu, também, por um método sol-gel, ferritas de cobre e de outros metais de transição. Pelos seus resultados os catalisadores produzidos obtiveram eficiência somente em pH abaixo de 6,0, tendo como maior eficiência (100 % de remoção) a reação realizada em pH 2,5, concentração inicial de  $40 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ g.L}^{-1}$  de catalisador e  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de peróxido de hidrogênio.

O ajuste dos dados experimentais a um modelo cinético de primeira ordem, é mostrado na Fig. 21. A constante cinética da reação passou de  $0,0162 \text{ min}^{-1}$  para  $0,0187 \text{ min}^{-1}$ , quando o pH foi reduzido de 6 para 3.

A coloração característica nos béqueres (b) e (c), na Fig. 22, perdeu a tonalidade azul dando lugar a uma cor escura, devido ao catalisador presente. Ao ser centrifugado não se notou a presença da coloração do corante.

Figura 22 – Ensaio de foto-Fenton utilizando pH 3,0 e 6,0. (a) Branco em pH 6,0; (b) foto-Fenton em pH 6,0; (c) foto-Fenton em pH 3,0; (d) Branco em pH 3,0.

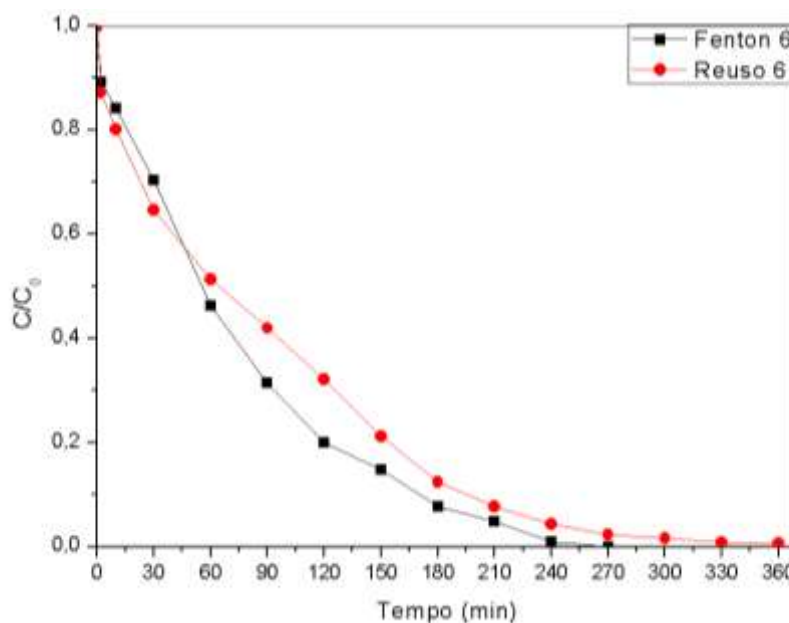


FONTE: O autor, 2018.

Foi realizado um teste de reaproveitamento deste catalisador, para isto, evitando a perda de catalisador na remoção das alíquotas nos períodos de tempo pré-determinados,

utilizou-se dois béqueres com os mesmos parâmetros do ensaio anterior, em pH 6,0. Ao final do experimento o catalisador foi filtrado, lavado e seco. O segundo ciclo aconteceu nos mesmos parâmetros do Foto-Fenton anterior. A cinética de reação na Fig. 23 indica a remoção de 99% do corante em 330 minutos de experimento em pH 6,0.

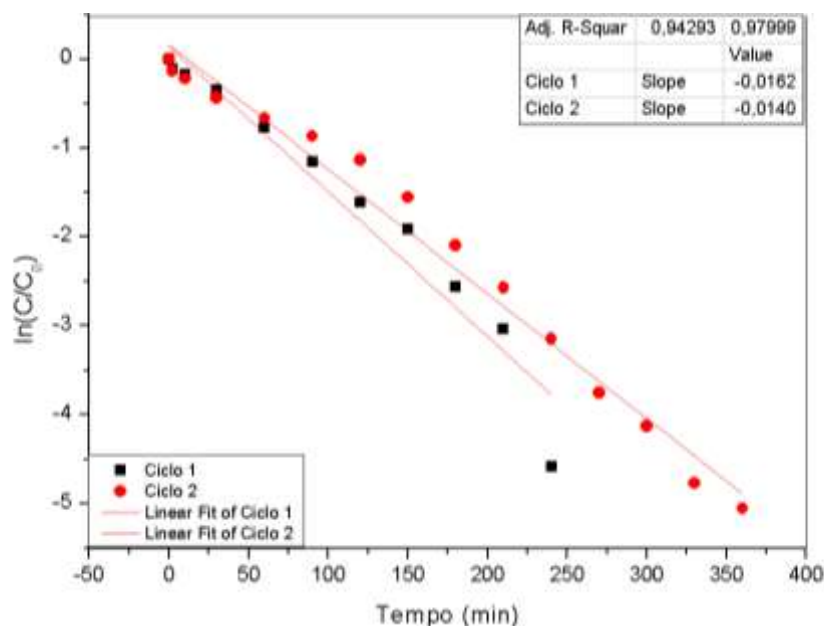
Figura 23 – Cinética de reação Foto-Fenton para os ciclos do catalisador E3 em pH 6,0.



Comparando com o mesmo tempo em que houve a completa remoção do corante no ciclo 1, no caso 270 min, pode-se observar que há uma perda de eficiência do catalisador no ciclo 2 de 2,33% para o pH 6,0. Contudo, percebe-se que o material produzido pode ser considerado um catalisador eficiente e que pode ser utilizado por mais de um ciclo consecutivo, sem perder a sua eficiência na reação Foto-Fenton.

Um ajuste cinético foi feito para avaliar o valor das constantes de velocidade para os ciclos em pH 6,0, Fig. 24. A constante cinética da reação sofreu uma leve queda passando de  $0,016 \text{ min}^{-1}$  para  $0,014 \text{ min}^{-1}$ . Entretanto, essa queda pode ser atribuída a menor radiação solar incidente no ciclo 2 ( $2474 \text{ kJ/m}^2$ ), quando comparada com aquela obtida para o ciclo 1 ( $2770 \text{ kJ/m}^2$ ).

Figura 24 – Ajuste cinético para a reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno nos ciclos realizados em pH 6,0.



No pH 3 houve uma perda de 6% na eficiência na reação, comparando-se o ciclo 1 ( $2770 \text{ kJ/m}^2$ ) com o ciclo 2 ( $2474 \text{ kJ/m}^2$ ), como pode ser observado na Fig. 25, bem como uma menor velocidade da reação no segundo ciclo. A constante cinética da reação fotoquímica passou de  $0,015 \text{ min}^{-1}$  no ciclo 1, para  $0,008 \text{ min}^{-1}$ , no ciclo 2, Fig. 26. Isso deve estar associado a lixiviação de  $\text{Fe}^{2+/3+}$  e/ou  $\text{Cu}^{2+}$  para a solução aquosa, quando é realizado o primeiro ciclo de reação em pH inicial igual a 3. Observa-se que quando a reação se processa em pH mais ácido, a velocidade da reação é relativamente maior do que aquela obtida para pH inicial igual a 6. Isto ocorre porque há uma parcela de reação Fenton homogênea (paralela às reações heterogêneas), que ocorre com os metais lixiviados para a solução aquosa.

Figura 25 – Cinética de reação foto-Fenton para os ciclos do catalisador E3 em pH 3,0.

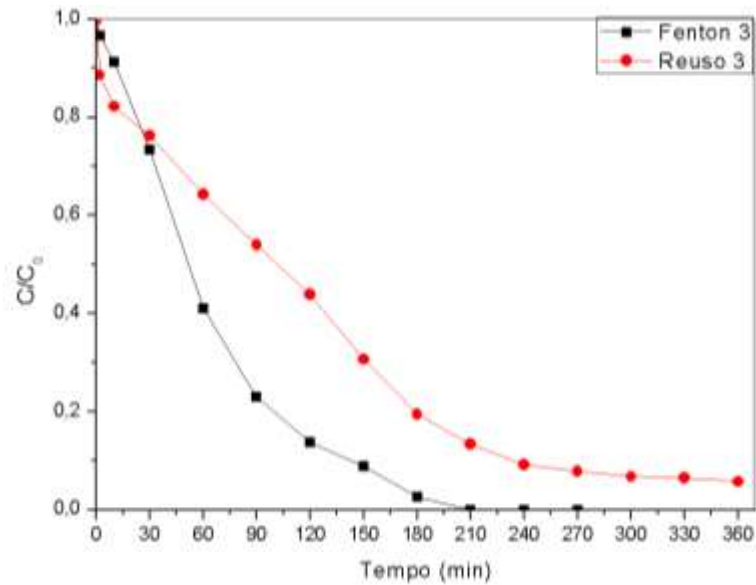
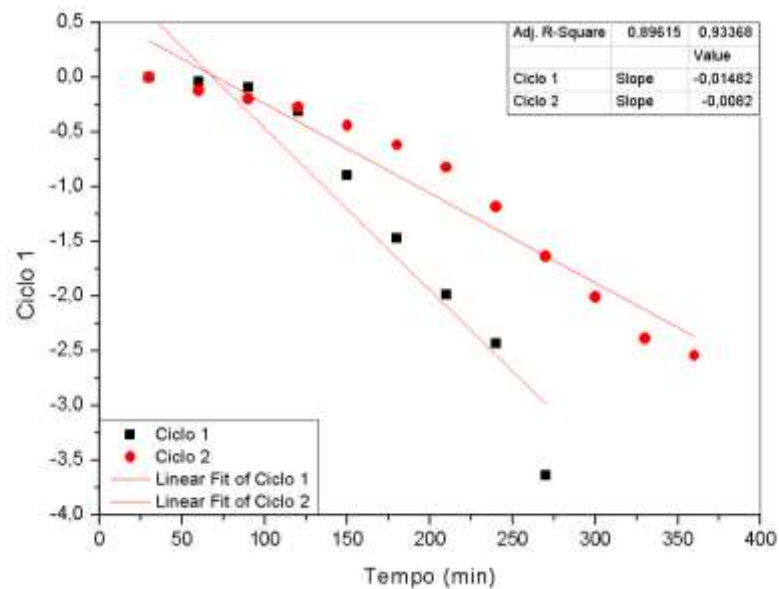


Figura 26 – Ajuste cinético para a reação de primeira ordem em relação ao azul de metileno nos ciclos realizados em pH 3,0.



#### 5.4 Influência da Radiação Solar

Pode-se observar na Fig. 27 a diferença entre as cinéticas de remoção para o catalisador E3 em dias com diferentes incidências de radiação solar. Para uma radiação de  $1240 \text{ kJ/m}^2$ , a remoção de corante foi de 67%, para uma radiação de  $1869 \text{ kJ/m}^2$ , a remoção foi de 95,5% e em um dia com radiação de  $2770 \text{ kJ/m}^2$ , a remoção foi de 100%. Logo, como pode ser visualizado na Fig. 28, a radiação se relaciona com a constante de velocidade de

maneira linear. Um ajuste cinético foi realizado para avaliar a velocidade do catalisador nestes dias de experimento, os valores e o ajuste são mostrados na Fig. 29.

Figura 27 – Cinéticas de remoção para o catalisador E3 em diferentes radiações solares.

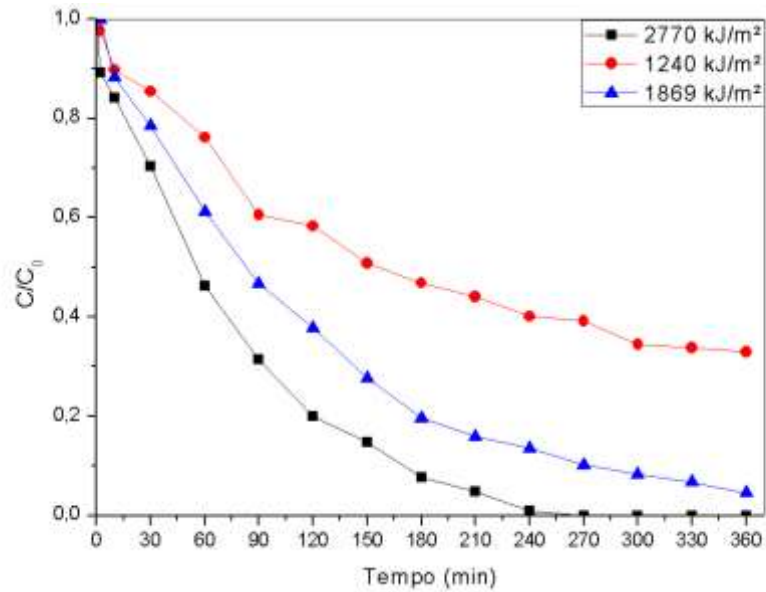


Figura 28 – Relação entre os valores de constante cinética e a radiação do dia do experimento.

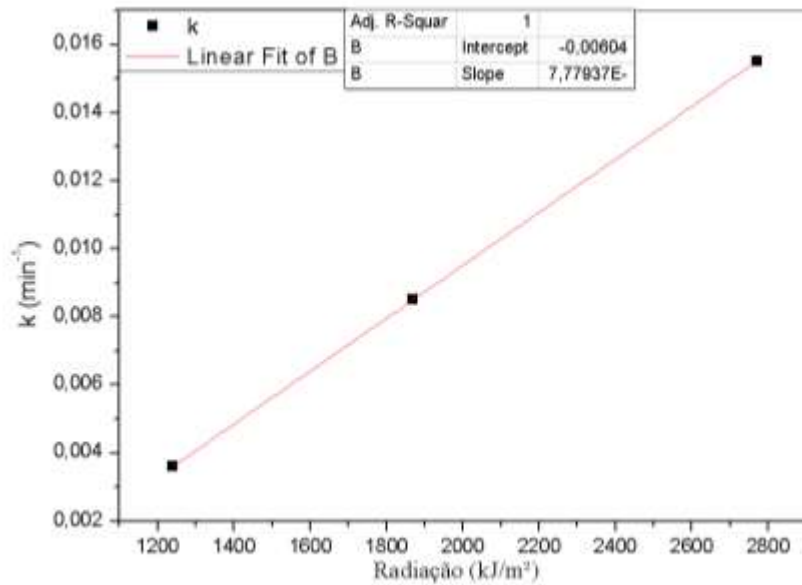
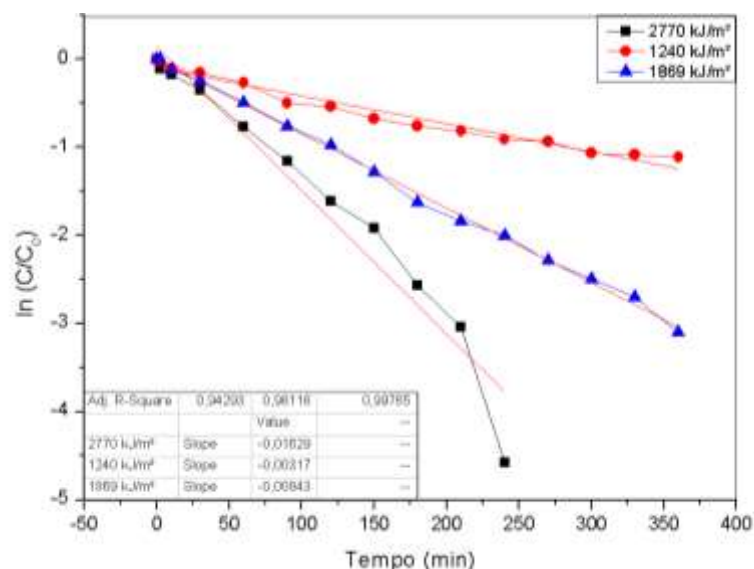


Figura 29 – Ajuste para cinética de primeira ordem para o azul de metileno em diferentes radiações solares.



A influência da radiação solar incidente (direta + difusa), sobre a taxa da reação fotoquímica é bastante elevada, causando um aumento no valor da constante cinética da reação de  $0,0032 \text{ min}^{-1}$ , para  $0,0163 \text{ min}^{-1}$ , quando a radiação vai de  $1240$  para  $2769 \text{ kJ/m}^2$ .

## 5.5 Estabilidade do Catalisador

Observa-se que o catalisador apresenta uma elevada estabilidade, mantendo aproximadamente igual eficiência nos dois ciclos de reação com o pH 6,0 e 3,0. Os valores das constantes cinéticas calculados em função das diferentes taxas de radiação solar (pelo ajuste dos dados experimentais obtidos para o ciclo 1 com diferentes dias de radiação), bem como os valores obtidos experimentalmente, para cada dia de experimento (dos ciclos 1 e 2) estão apresentados na Tab. 5. Observa-se que os valores calculados para o ciclo 2 em função da radiação (0,014 e 0,013), são bem próximos daqueles obtidos experimentalmente, indicando que não há perda de atividade catalítica do primeiro para o segundo ciclo.

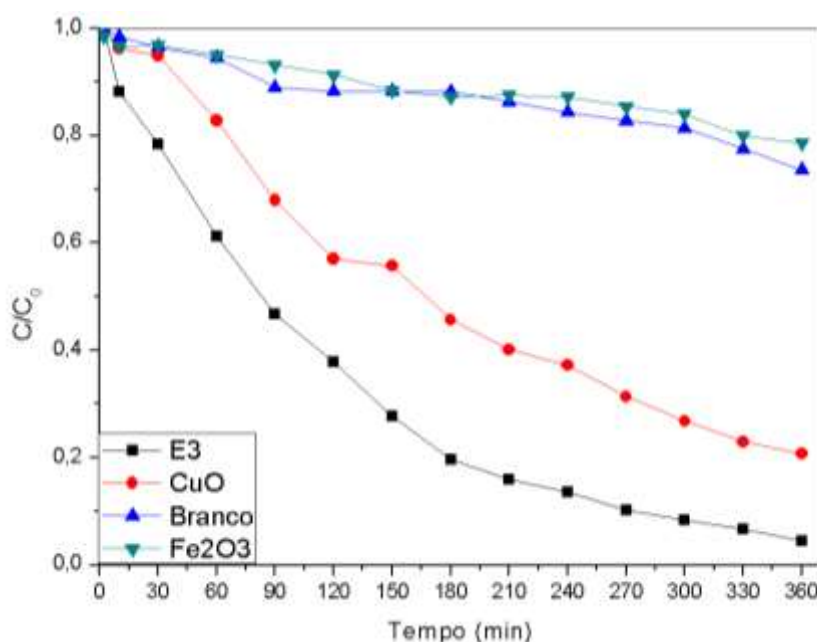
Tabela 5 – Valores de constantes cinéticas calculadas para os ciclos realizados.

			Constante cinética ( $\text{min}^{-1}$ )	
	Data do experimento	Radiação solar ( $\text{kJ/m}^2$ )	Experimental	Calculada
<b>Ciclo 1</b>	24/abr	2770	0,016	0,016
<b>Ciclo 2</b>	26/abr	2474	0,013	0,014
<b>Ciclo 1</b>	24/mai	1869	0,009	0,009
<b>Ciclo 2</b>	29/mai	2343	0,016	0,013

## 5.6 Ensaio comparativo com os óxidos puros

O experimento realizado para a comparação entre os óxidos puros e o catalisador de Ferro e Cobre foi a reação foto-Fenton heterogênea com concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> de corante, pH 6,0, concentração de catalisador de 1 g.L<sup>-1</sup> e concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup> de peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos estão dispostos na Fig. 30, onde foram utilizados os óxidos puros e o catalisador E3 (60/40).

Figura 30 – Ensaio foto-Fenton comparativo com os óxidos puros.

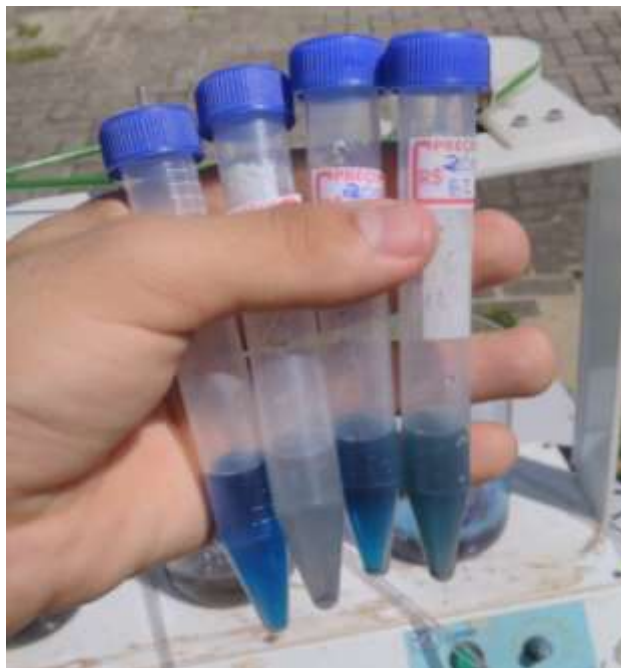


Com os resultados obtidos é possível confirmar que a utilização da mistura ferro e cobre causa um efeito sinérgico que aumenta a eficiência na remoção do corante. O óxido de cobre produzido pelo método Pechini modificado apresentou uma boa eficiência (19,63%) em relação ao branco (corante com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) na remoção do corante, entretanto o trabalho produzido por López-Remón (2017) constatou que há a lixiviação do cobre para a solução ocorrendo o Fenton homogêneo.

É importante destacar também a influência da radiação solar incidente (irradiação) na eficiência da reação fotoquímica para a amostra de CuO em comparação com o óxido misto Fe/Cu. Observa-se que a radiação exerce uma influência muito maior para o óxido misto (Fe/Cu) do que para o CuO. Experimentos anteriormente realizados pelo grupo de pesquisa, relataram que essa influência (das taxas de radiação solar) não é tão notória para a hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), indicando que não é apenas a foto-redução de Fe<sup>3+</sup> para Fe<sup>2+</sup> que está contribuindo para o aumento na eficiência do processo. Sugere-se, neste caso, que no óxido misto, ocorrem reações paralelas e em série, em que Ferro (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>), Cobre (Cu<sup>1+</sup>/Cu<sup>2+</sup>) e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> participam,

as quais são ativadas pela luz solar. Na Fig. 31 pode-se visualizar o aspecto final da solução após a remoção do corante.

Figura 31 – Fotos ao fim do experimento indicando a remoção da coloração da solução aquosa no experimento comparativo.



FONTE: O autor, 2018.

Tab. 6 pode-se observar os valores de constantes cinéticas referentes a trabalhos em que foi produzido um catalisador a base de Fe/Cu.



Tabela 6 – Comparativo com trabalhos que produziram um catalisador a base de Fe/Cu com seus parâmetros ótimos e valores de constante de velocidade.

Trabalho	Parâmetros ótimos	% Remoção	Constante de velocidade
Wang, Ma & Xing, 2018	Óxido bimetálico de Fe e Cu na degradação do corante Laranja II ( $20 \text{ mg.L}^{-1}$ ), com $340 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ , pH inicial 6, $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador	~ 90% de remoção da cor em 30 min	$0,067 \text{ min}^{-1}$
Wang, Zhao & Zhao, 2014	Nanopartículas bimetálicas de ferro-cobre inseridas dentro de estrutura mesoporosa de carbono (CuFe-MC) foram usadas em processo Fenton na degradação de bisfenol A (BPA). Foram usados $0,3 \text{ g.L}^{-1}$ do catalisador, $1020 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ e pH 3 para degradação de BPA ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ )	O catalisador CuFe-MC-1 calcinado a $800^\circ\text{C}$ atingiu 66,3% de remoção de COT para o BPA e 95,4% de remoção de COT para o azul de metileno em 12 horas de processo. Além disso, atingiu 93% de degradação do BPA em 60 min.	$0,0463 \text{ min}^{-1}$
Hana, Donga & Dong, 2011	Fibras de poliacrilonitrila (PAN) contendo Cu/Fe 0,56:0,34 para remoção de Rhodamine B utilizando $5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalisador, $9,58 \text{ mg.L}^{-1}$ de corante e $102 \text{ mg.L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{O}_2$ , em luz artificial	~ 99% de remoção da cor em 60 min	$0,077 \text{ min}^{-1}$

Observando a Tab. 6, pode-se dizer então, que os valores das constantes cinéticas obtidas neste trabalho foram satisfatórios, levando em consideração que foram utilizados, no geral, concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e a concentração de catalisador em menores quantidades, solução de tratamento com pH próximo da neutralidade e uma quantidade mais elevada de corante em solução.

## 6 MECÂNISMO PROPOSTO PARA A REAÇÃO DO TIPO FENTON HETEROGÊNEO

Em uma primeira etapa do processo, ocorre a adsorção rápida do peróxido de hidrogênio, numa reação reversível com o  $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$  ( $S_1$ ) como visto na Reação 31. Em seguida, em presença da luz, há a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorvido em radical hidroxil e íon hidroxila (Reação 32), formando um segundo sítio composto por  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$  ( $S_2$ ). O radical hidroxil ( $\cdot\text{OH}$ ) é a espécie fundamental que irá degradar o corante no meio. Na Reação 33, o radical hidroxil adsorvido reage com o corante formando água e o radical do corante, que é facilmente degradado. Se as reações cessassem nesta etapa não haveria a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  para  $\text{Fe}^{3+}$  e a remoção do corante não continuaria. Desta forma, as reações se sucedem para regenerar o ferro presente no catalisador.

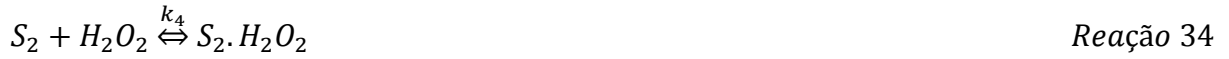


Seguindo as reações, ocorre a adsorção do  $\text{H}_2\text{O}_2$  no sítio  $S_2$  que ficou vazio após a formação do radical orgânico (Reação 34). Na presença de luz ocorre a redução do ferro, devido ao seu potencial redutor ser mais alto do que o do cobre, formando, desta forma, o sítio  $S_1$  ao qual o radical superóxido está adsorvido (Reação 35). Na Reação 36 o radical superóxido adsorvido se decompõe em  $\text{O}_2$  e  $\text{H}^+$ , formando também um sítio composto por  $\text{Fe}^{2+}/\text{Cu}^+$  ( $S_3$ ). O  $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorve no sítio vazio  $S_3$  (Reação 37) e se decompõe rapidamente em radical hidroxil e íon hidroxila (Reação 38). O radical hidroxil, em presença da luz, oxida o ferro formando o íon hidroxila e o sítio vazio  $S_2$  (Reação 39).

O sítio vazio  $S_3$  com  $\text{H}_2\text{O}_2$  adsorvido (Reação 37) pode formar, numa etapa mais lenta, o sítio formado por  $\text{Fe}^{3+}/\text{Cu}^+$  ( $S_4$ ) que se encontra com o radical hidroxil adsorvido devido a decomposição do  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Reação 40). O radical hidroxil, oxida desta vez o cobre formando o sítio vazio  $S_2$  (Reação 41). Por meio da radiação solar e por efeito sinérgico pode ocorrer a troca de elétrons entre os metais ferro e cobre, gerando o sítio  $S_2$  a partir do sítio  $S_4$ , regenerando o ferro na solução e dando continuidade à remoção do corante da solução aquosa (Reação 42).

Pode ocorrer também a redução do cobre o que geraria o sítio  $S_4$  com o radical superóxido adsorvido (Reação 35.1). Ocorre então a troca de elétrons entre os metais

formando assim o sítio  $S_1$  (Reação 35.2). Após a Reação 35.2 ocorre a Reação 36 e todo o mecanismo seguinte.



Os sítios  $S_3$  e  $S_4$  são originários das reações.

## 7 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que os catalisadores foram produzidos nas proporções planejadas e as caracterizações indicaram a presença de ferrita de cobre em sua composição, além dos óxidos de ferro e de cobre, produzidos pelo método Pechini modificado.

Os catalisadores não foram eficientes na fotocatalise solar, entretanto, foram eficientes na reação foto-Fenton solar com concentração de catalisador de  $1\text{g.L}^{-1}$ . Os catalisadores calcinados a temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$  foram mais efetivos na remoção do azul de metileno. O catalisador na proporção em massa 60/40 (E3) obteve resultados superiores ao catalisador com proporção mássica 80/20 (B2), possuindo uma velocidade inicial de reação mais alta

Foram realizados experimentos alterando o pH da solução aquosa (pH 3,0 e pH 6,0) e a concentração de peróxido de hidrogênio ( $100\text{mg.L}^{-1}$  e  $300\text{mg.L}^{-1}$ ). O catalisador E3 obteve uma eficiência de 100% na remoção do corante nos dois pH utilizados e 100% de eficiência na reutilização do mesmo em pH 6,0.

O catalisador E3 foi mais eficiente na reação foto-Fenton do que os óxidos de ferro ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) e de cobre (CuO) puros, indicando que há um efeito sinérgico produzido pela junção dos dois metais em um mesmo material.

A radiação solar se mostrou bastante importante nos experimentos. Observou-se uma relação linear entre os valores de constante de velocidade e os valores de radiação dos dias dos experimentos. O catalisador E3 também possui uma elevada estabilidade, sendo seus valores de constante cinética próximos em todos os experimentos.

Foi proposto um mecanismo para a reação foto-Fenton para o catalisador E3, onde há a formação de novos sítios com as espécies reduzidas o que gera uma efetividade maior na reutilização do catalisador.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, O. L. **Caracterização de catalisadores por UV-VIS DRS**. LQES – Laboratório de Química do Estado Sólido, Instituto de Química, UNICAMP. 2010.
- AQUINO NETO, S.; MAGRI T. C.; SILVA, G. G.; ANDRADE, A. R. **Tratamento de resíduos de corante por eletrofloculação: um experimento para curso de graduação em Química**. Química Nova. v. 34, n. 8, p. 1468-1471. 2011.
- ARRUDA GUELI ULSON DE SOUZA, S. M.; FORGIARINI, E.; ULSON DE SOUZA, A. A. **Toxicity of textile dyers and their degradation by the enzyme horseradish peroxidase (HRP)**. Journal of Hazardous Materials. v. 147, p. 1073-1078. 2007.
- AZEVEDO, E. B. **Poluição vs. Tratamento de água: duas faces da mesma moeda**. Química Nova. v. 10, p.21-25. 1999.
- BOKARE, A.D.; CHOI, W. **Review of iron-free Fenton-like systems for activating H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in oxidation processes**. Journal of Hazardous Materials. v. 275, p.121-135. 2014.
- BRASIL. **Resolução CONAMA n°430, de 13 de maio de 2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005.
- BRITO, S. L. M. **Síntese, caracterização e modificação superficial de nanopartículas de titanato de bário produzidas pelo método Pechini**. Tese (doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.
- BRITTO, J. M.; OLIVEIRA, S. B.; RABELO, D.; RANGEL, M. C. **Catalytic wet peroxide oxidation of phenol from industrial wastewater on activated carbon**. Catalysis Today, v. 133-135, p. 582-587, 2008.
- BROWN, D. **Effects of colorants in the aquatic environment**. Ecotox. Environ. Saf. 13, p. 139-147. 1987.
- CARDENÃ, U. M. J. **Tratamento de efluentes aquosos contendo clorofenóis por meio de processo oxidativo avançado foto-Fenton**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, v. 125 f. 2009.
- CERVANTES T.N.M.; CARRARO, G.; SUGRAÑEZ, R.; MACCATO, C.; GASPAROTTO, A.; BARRECA, D.; SADA, C.; CRUZ-YUSTA, M.; ZAIA, D.A.M; DE SANTANA, H. **Estudo da fotocatalise heterogênea sobre Ti/TiO<sub>2</sub> na descoloração de corantes sintéticos**. Química Nova (São Paulo), v. 32, p. 2423-2428. 2009.
- CISNEROS, R.L.; ESPINOZA, A.G.; LITTER, M.I.; **Photodegradation of na azo dye of the textile industry**. Chemosphere, Oxford. v. 48, p. 393-339. 2002.

- CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides: Structure, properties, reactions, occurrences and uses**. Second edition. 13 January, 2004.
- CORREIA, V.M.; STEPHENSON, T. JUDD, S.J. **Characterization of textile wastewaters – a review**. Environ Technol. v. 15, p. 917-929. 1994.
- CURIE, P. **Biographical**. Nobelprize.org. Nobel Media AB 2014. Web. Acesso em 16 de fevereiro de 2018. [http://www.nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1903/pierre-curie-bio.html](http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1903/pierre-curie-bio.html)
- DE SOUZA, S.M.A.G.U.; PERUZZO, L.C.; DE SOUZA, A.A.U. **Numerical study of adsorption of dyes from textile effluents**. Appl Math Model. New York. v. 32, p. 1711-1718. 2008.
- DOS SANTOS, P. L.; GUIMARÃES, I. R.; MESQUITA, A. M.; GUERREIRO, M. C. **Copper-doped akaganeite: application in catalytic Cupro-Fenton reactions for oxidation of methylene blue**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2016.
- DOWNS, R. T.; HALL-WALLACE, M. **The American Mineralogist crystal database**. American Mineralogist. v.88, n. 1, p. 247-250. 2003.
- DU, Y.; ZHAO, L.; ZHANG, Y. **Roles of TaON and Ta<sub>3</sub>N<sub>5</sub> in the visible Fenton-like degradation of atrazine**. Journal of Hazardous Materials, v. 267, 55-61, 2014.
- FABRÍCIO, T. N. R.; BRAGA, M. A.; GOMES, T. R. S.; VASCONCELOS, A. K. P.; AQUINO, M. D., ARAÚJO, R. **Produção de biossurfactante e biodegradação no cultivo de Geobacillus stearothermophilus com corante Azul de Metileno**. Anais do V CONNEPI, 2010.
- FRANÇA. M.D. **Degradação de paracetamol empregando Tecnologia Oxidativa Avançada baseada em fotocatalise heterogênea usando irradiação artificial e solar**. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2011.
- GIBSON, M. A.; HIGHTOWER, J. W. **Oxidative dehydrogenation of butenes over magnesium ferrite kinetic and mechanistic studies**. Journal of Catalysis. v. 41, p. 420–430. 1976.
- GONÇALVES, M.; CASTRO, C. S.; GUERREIRO, O.; GUERREIRO, M. C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de óxido de ferro suportadas em matriz carbonácea: remoção do corante azul de metileno em água**. Química Nova, v. 32, No. 7, p. 1723-1726, 2009.
- GUMUS, D.; AKBAL, F. **Process Safety Environment Prototype**. v. 103, p.252-258. 2016.

- HANA, Z.; DONGA, Y.; DONG, S. **Copper–iron bimetal modified PAN fiber complexes as novel heterogeneous Fenton catalysts for degradation of organic dye under visible light irradiation.** Journal of Hazardous Materials. n.189, p.241–248. 2011.
- HE, J.; YANG, X.; MEN, B.; WANG, D. **Interfacial mechanisms of heterogeneous Fenton reactions catalyzed by iron-based materials: A review.** Japan Environment Science. v. 39, p. 97-109. 2016.
- HERRMANN, J.M. **Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants.** Catalysis Today, v. 53, p. 115- 129. 1999.
- HOU, L.; ZHANG, Q.; JÉRÔME, F.; DUPREZ, D.; ZHANG, H.; ROYER, S. **Shape-controlled nanostructured magnetite-type materials as highly efficient Fenton catalysts.** Appl. Catal. B: Environ. v. 144, p. 739-749. 2014.
- HUDSON, R.; FENG, Y.; VARMA R. S.; MOORES, A. **Bare magnetic nanoparticles: sustainable synthesis and applications in catalytic organic transformations.** Green Chemistry. v.16, p.4493–4505. 2014.
- HWANG, C. S.; WANG, N. C. **Preparation and characteristics of ferrite catalysts for reduction of CO<sub>2</sub>.** Material Chemistry and Physics. v. 88, p. 258–263. 2004.
- JEFFERSON, C.F. **The constitution of CuFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>.** Journal of Applied Physics. National Bureau of Standards, Boulder, Colorado. Vol. 36, n. 3. 1965.
- KOSERA, V. S. **Estudo da degradação de triclosan via fotocatalise heterogênea utilizando semicondutor livre e imobilizado.** 91 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2017.
- KON, A.; COAN, D.C. **Transformações na indústria têxtil brasileira: a transição para modernização.** Revista de economia Mackenzie. São Paulo. Ano 3, p. 11-34. 2009.
- KUBELKA, P. **New contributions to the optics of intensely light-scattering material (Part I).** Journal of the Optical Society of America, v. 38, n.5, p. 448-457. 1948.
- LANGFORD, C. H.; CAREY, J. H. **The charge transfer photochemistry of the hexaquoiron (III) ion, the chloropentaaquoiron (III) ion, and the mu-dihydroxo dimer explored with tert-butyl alcohol scavenging.** Can. J. Chem., 1975, v. 53, p. 2430.
- LAZAR, K.; MATHEW, T.; KOPPANY, Z.; MEGYERI, J.; SAMUEL, V.; MIRAJKAR, S. P.; RAO B. S.; GUCZI, L. **Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrosinels in alkylation: Structural changes upon reaction.** Physical Chemistry Chemical Physics. v. 4, p. 3530–3536. 2002.
- LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. **Photochemical processes for water treatment.** Chemical Reviews, v. 93, n. 2, p. 671-698, 1993.

- LI, X.; HOU, Y.; ZHAO, Q.; TENG, W.; HUA, X.; CHEN, G. **Capability of novel ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol.** *Chemosphere*. v. 82, p. 581–586. 2011.
- LI, X.; HOU, Y.; ZHAO, Q.; WANG, L. **A general, one-step and template-free synthesis of sphere-like zinc ferrite nanostructures with enhanced photocatalytic activity for dye degradation.** *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 358, p. 102–108. 2011.
- LÓPES RAMÓN, M. V.; ÁLAVAREZ, M. A.; MORENO-CASTILLA, C.; FONTECHA-CÁMARA, M. A.; YEBRA-RODRÍGUEZ A.; BAILÓN-GARCÍA, E. **Effect of calcination temperature of a copper ferrite synthesized by a sol-gel method on its structural characteristics and performance as Fenton catalyst to remove gallic acid from water.** *Journal of Colloid and Interface Science*. 2017. Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.09.117>.
- MA, X. J.; XIA, H. L. **Treatment of water-based printing ink wastewater by Fenton process combined with coagulation.** *Japan Hazard Mater*. v. 162, p. 386-390. 2009.
- MAAS, R.; CHAUDHARI, S. **Absorption and biological decolorization of azo dye reactive red 2 in semi continuous anaerobic reactores.** *Process Biochem*. v. 40, p. 699-705. 2005.
- MACHADO, C. J. S. **Recursos hídricos e cidadania no Brasil: limites, alternativas e desafios.** *Ambient Soc. (Campinas)*. v. 6, p. 121-136, 2003.
- MALATO, S.; BLANCI, J.; FERNÁNDEZ ALBA, A. L.; AGUERA, A. **Solar photocatalytic mineralization of comercial pesticides: Acrinathrin.** *Chemosphere*, v. 40, p. 403-409, 2000.
- MARTINS, L.M. **Estudo da aplicação de Processos Oxidativos Avançados no tratamento de efluentes têxteis visando o seu reuso.** 109 f. 2011. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento e Meio Ambiente), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.
- MILLERO, F. J.; JOHNSON, R. L.; VEGA, C.A.; SHARMA, V.K.; SOTOLONGO, S. **Effect of ionic interactions on the rates of reduction of Cu (II) with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in aqueous solutions.** *J. Solution Chem*. v. 21, p. 1271–1287. 1992.
- MOREIRA, E. I. R. **Remoção de compostos recalcitrantes de água para consumo humano pelo processo Fenton heterogêneo.** 2013, 84 f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia e Qualidade Alimentar) – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, Vila Real, 2013.
- MURPHY, A. B. **Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting.** *Solar Energy Materials & Solar Cells*. n. 91, p. 1326-1337. 2007.



- NERIS, A. M. **Atividade fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  e do sistema core-shell  $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$  obtidos pelo método Pechini modificado.** (Tese de doutorado). Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014, 85 f.
- NEYENS, E.; BAEYENS, J. **A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique.** Journal of Hazardous Materials. v.98, p. 33–50, 2003.
- NIGAM, P.; ARMOUR, G.; BANAT, I.M.; SINGH, D.; MARCHANT, R. **Physical removal of textile dyers and solid state fermentation of dye-absorbed agricultural residues.** Bioresour. Technol. v. 72, p. 219-226, 2000.
- OLIVEIRA, A.L.M. **Síntese e Caracterização de pós e filmes finos de  $\text{SrSn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ .** 213 f. Tese (Doutorado em Química). Universidade Federal da Paraíba, 2013.
- OLIVEIRA, L.C.A.; FABRIS, J.D.; PEREIRA, M.C. **Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: uma revisão.** Química Nova, v. 36, n.1, p. 123- 130, 2013.
- OLIVEIRA, M. E. A.; SARON, A. **Fotocatálise heterogênea com a utilização de luz solar na degradação do Azul de Metileno.** Iniciação. Revista de Iniciação Científica, Tecnológica e Artística, v. 4 n. 2, 2014.
- O'NEILL, C.; HAWKES, F. R.; LOURENO, N. D.; PINHEIRIO, H. M.; DELEL, W. **Color in textile effluent source, measurement discharge content and simulation: a review.** J. Chem. Technol. Biotchnol. v. 74, p. 1009-1018. 1999.
- PAPA, F.; PATRON, L.; CARP, O.; PARASCHIV, C.; IOAN, B. **Catalytic activity of neodymium substituted zinc ferrites for oxidative conversion of methane.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. v. 299, p. 93–97. 2009.
- PECHINI, M. P. **Methodology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor.** US Patent 3.330.697, 1967.
- PEREIRA, A. P. **Síntese e caracterização dos compósitos  $\text{BiVO}_4$  e  $\text{NiO}/\text{ViVO}_4$  com aplicação na fotocatalise heterogênea do azul de metileno sob irradiação de luz solar.** (Dissertação) - Universidade Estadual de Londrina. Londrina. 2011
- QUADRO, E. B.; DIAS, M. L. R.; AMORIM, A. M. M.; RANGEL, M. C. **Chromium and Copper-Doped Magnetite Catalysts for the High Temperature Shift Reaction.** Journal of the Brazilian Chemical Society. 1999. Doi:10.1590/S0103-50531999000100009.
- RAJAMOHAN, N.; RAJASIMMAN, M. **Kinect modeling of dye effluent biodegradation by *Pseudomonas stutzeri*.** Eng. Technol. Appl. Sci. Res. 3, p. 387-390. 2013.
- RAMANKUTTY, C.G.; SUGUNAN, S.; THOMAS, B. **Study of cyclohexagonal decomposition reaction over the ferrosinels,  $\text{A}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  (A = Ni or Co and  $x=0$ ,**

**0.3, 0.5, 0.7 and 1) prepared by soft chemical methods.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 187, p. 105–117. 2002.

RIBEIRO, P. C. **Avaliação da relação ácido cítrico/cátions metálicos na estrutura e morfologia de nanopós de TiO<sub>2</sub> sintetizado pelo método Pechini para uso como fotocatalisador** [Tese]. Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2011.

RIBEIRO, R. S.; SILVA, A. M. T.; FIGUEIREDO, J. L.; FARIA, J. L.; GOMES, H. T. **Catalytic wet peroxide oxidation: a route towards the application of hybrid magnetic carbon nanocomposites for the degradation of organic pollutants. A review**, *Appl. Catal. B: Environ.* v. 187, p. 428-460. 2016.

RODRIGUES FILHO, G. M. **Adsorção do corante amarelo reativo BF-4G 200% por argila esmectita**. 2012, 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

SALAZAR, R.; BRILLAS, E.; SIRÉS, I. **Finding the best Fe<sup>2+</sup>/Cu<sup>2+</sup> combination for the solar photoelectron-Fenton treatment of simulated wastewater containing the industrial textile dye Disperse Blue 3**. *Appl. Catal. B: Environ.* v. 115–116, p. 107–116. 2012.

SAUER, T. **Tratamento de efluentes de curtume através do processo combinado de degradação fotocatalítica seguida por adsorção em carvão ativado**. Tese de doutorado em engenharia química. Universidade Federal de Santa Catarina – Florianópolis, 2006.

SINGH, A. S.; SHENDAGE, S. S.; NAGARKAR, J. M. **Palladium supported on zinc ferrite: an efficient catalyst for ligand free C–C and C–O cross coupling reactions**. *Tetrahedron Letters*. v. 54, p. 6319–6323. 2013.

SIRÉS, I.; GARRIDO, J. A.; RODRÍGUEZ, R. M.; CABOT, P. L. L.; CENTELLAS, F.; ARIAS, C.; BRILLAS, E. **Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide**. *J. Elec-trochem. Soc.* 153, D1–D9. 2006.

SHARMA, R.; BANSAL, S.; SINGHAL, S. **Tailoring the photo-Fenton activity of spinel ferrites (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) by incorporating different cations (M = Cu, Zn, Ni and Co) in the structure**. Royal Society of Chemistry. 2015.

SOARES, I.C.C. **Estudo da influência de diferentes grupos funcionais em corantes têxteis na aplicação de processos eletroquímicos oxidativos avançados (PEOAs) para descoloração e remediação dos seus efluentes**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 90 f. 2016.

- SOUZA, A. O.; RANGEL, M. C. **Catalytic activity of aluminium and copper-doped magnetite in the high temperature shift reaction**. Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 175–180. 2006. Doi: [10.1023/A:1024132406523](https://doi.org/10.1023/A:1024132406523).
- SOUZA, C.R.L. **Degradação de corantes reativos e remediações de efluentes têxteis por processos avançados envolvendo ferro metálico** [dissertação]. Curitiba: Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná; 2006.
- SOUZA, J. R.; MORAES, M. E. B.; SONODA, S. L.; SANTOS, H. C. R. G. **A Importância da Qualidade da Água e os seus Múltiplos Usos: Caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil**. Revista Eletrônica do Prodeima, Fortaleza, n.1, v.8, p. 26-45, 2014.
- SUN, Y.; WANG, W.; ZHANG, L.; SUN, S.; GAO, E. **Magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> octahedra: Synthesis and visible light induced photocatalytic activities**. Materials Letters. v. 98, p. 124–127. 2013.
- SURENDRA B.S. **Green engineered synthesis of Ag-doped CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Characterization, cyclic voltammetry and photocatalytic studies**. Journal of Science: Advanced Materials and Devices. v. 3, p.44-50. 2018.
- TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. **Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium**. Physica status solidi. n.15, p.627. 1966.
- TIAN, C. G.; ZHANG, Q.; WU, A. P.; JIANG, J.; LIANG, Z. L.; JIANG B. J.; FU, H. G. **Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation**. Chem. Commun. 48(23), 2858-2860. 2012.
- VAUTIER, M.; GUILLARD, C.; HERRMANN, J.M. **Photocatalytic degradation of dyes in water: Case study of indigo and of índigo carmine**. J Catal. San Diego. v. 201, p. 46-59, 2001.
- WANG, Q.; MA, Y.; XING, S. **Comparative study of Cu-based bimetallic oxides for Fenton-like degradation of organic pollutants**. Chemosphere. n. 203, p. 450-456. 2018.
- WANG, Y.; ZHAO, H.; ZHAO, G. **Iron-copper bimetallic nanoparticles embedded within ordered mesoporous carbon as effective and stable heterogeneous Fenton catalyst for the degradation of organic contaminants**. Applied Catalysis B: Environmental. n. 164, p. 396-406. 2015.
- WANG, Z.; MA, W.; CHEN, C.; ZHAO, J. **Light-assisted decomposition of dyes over iron-bearing soil clays in the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. Journal of Hazardous Materials. v. 168, p. 1246–1252. 2009.
- WOOD, D. L.; TAUC, J. **Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors**. Physical Review B. Solid State. n. 5, p.3144-3152. 1972.

- WU, W.; JIANG, C.; ROY, V. A. L. **Recent progress in magnetic iron oxide – semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts**. Royal Society of Chemistry. Laboratory of Printable Functional Nanomaterials and Printed Electronics, School of Printing and Packaging, Wuhan University. China. 2015. doi: 101039/c4nr04244a.
- XAVIER, S.; GANDHIMATHI, R.; NIDHEESH, V.; RAMESH, S. T. **Comparison of homogeneous and heterogeneous Fenton processes for the removal of reactive dye Magenta MB from aqueous solution**. Desalination and Water Treatment. 2013. doi: 10.1080/19443994.2013.844083.
- XING, S.; ZHOU, Z.; MA, Z.; WU, Y. **Characterization and reactivity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/FeMnO<sub>x</sub> core/shell nanoparticles for methylene blue discoloration with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**. Appl. Catal. B: Environ. v. 107, p. 386-392. 2011.
- XU, J.; LONG, Y.; SHEN, D.; FENG, H.; CHEN, T. **Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review**. Journal Hazard Material. v.323, p. 674-680, 2017.
- ZAKI, M. I.; RAMADAN, W.; KATRIB, A.; RABEE, A. I. M. **Surface chemical and photocatalytic consequences of Ca-doping of BiFeO<sub>3</sub> as probed by XPS and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition studies**. Applied Surface Science. v. 317, p. 929–934. 2014.